

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Danielle Cristine Mota Ferreira

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS SUSTENTÁVEIS A PARTIR DE
SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS**

Diamantina

2018

Danielle Cristine Mota Ferreira

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS SUSTENTÁVEIS A PARTIR DE
SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Franciele Maria Pelissari

Diamantina

2018

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

F383d Ferreira, Danielle Cristine Mota
Desenvolvimento de embalagens sustentáveis a partir de subprodutos agroindustriais / Danielle Cristine Mota Ferreira. – Diamantina, 2018.
210 p. : il.

Orientadora: Franciele Maria Pelissari

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Bagaço de cana-de-açúcar. 2. Palha de milho. 3. Bagaço de malte. 4. Bagaço de laranja. 5. Mesocarpo de babaçu. I. Pelissari, Franciele Maria. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 664

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Danielle Cristine Mota Ferreira

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS SUSTENTÁVEIS A PARTIR DE
SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Franciele Maria Pelissari

Data de aprovação ____/____/____.

Prof.^a Dr.^a Giselle Pereira Cardoso
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM

Prof. Dr. Juan Pedro Bretas Roa
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM

Prof.^a Dr.^a Franciele Maria Pelissari
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM

Diamantina

Dedico este trabalho ao meu avô, Raimundo Mota, pelas primeiras sementes plantadas. O senhor permanecerá eternamente em minhas lembranças e, principalmente em meu coração, é tudo pelo senhor!

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para superar todas as dificuldades enfrentadas, mostrando-me a todo momento ser o Maior Mestre que alguém pode conhecer.

A minha mãezinha querida, pelo carinho, amor, incentivo e orações. Por ser a voz que tranquiliza meu coração, por sempre me motivar, entender minhas faltas e momentos de afastamento e me mostrar o quanto é importante estudar, mesmo não tendo ela a mesma oportunidade no passado. Ao meu paizinho querido, por me incentivar nas horas difíceis, de desânimo e cansaço e me fazer entender que o futuro é feito a partir da constante dedicação no presente! Obrigada por serem exemplos de caráter e dedicação! Sem vocês nunca teria sido possível sonhar. O meu sorriso...devo a vocês.

A Grasy, a quem eu amo infinitamente, por sempre vibrar comigo. Por me proporcionar seu carinho e seu sorriso tão lindo. Dedico a você, além desse trabalho, todo meu amor!

A todos os docentes do curso de Engenharia de Alimentos e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de alimentos, pela dedicação com que repassaram seu vasto conhecimento.

Aos técnicos Keyla, Tiago, Lipe, Teles e Lúcio, pela paciência, disponibilidade e pelo auxílio na realização dos experimentos e análises. Aos colegas do Programa, agradeço pelos ótimos momentos que passamos juntos, pela partilha de ansiedades, por um lado, e de gargalhadas, por outro.

Agradeço muito a Fran. Resumi-la a minha orientadora é muito pouco e tenho certeza de que ela sente a importância que teve e tem para mim. Agradeço por me ter dado a oportunidade de integrar o seu grupo de trabalho, por me ter sempre recebido com um sorriso contagiante, pelos “puxões de orelha”, por estar sempre pronta para ajudar e por ter acreditado nas minhas capacidades. Vai sempre ser uma referência em minha vida.

A CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro.

Sei que não conseguirei de todo descrever, mesmo com todas as palavras que aqui dedico, o quão privilegiada me sinto. A todos que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado aqui, o meu muito obrigada!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“De tudo ficaram três coisas: A certeza de que estamos começando, a certeza de que é preciso continuar e a certeza de que podemos ser interrompidos, antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo, fazer da queda um passo de dança, do medo, uma escada, do sonho, uma ponte, da procura, um encontro...”

Fernando Sabino

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS: USO DE BIOPOLÍMEROS E SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

Figura 1.1 - Produção de plásticos no mundo	34
Figura 1.2 - Valor bruto da produção por seguimento	35
Figura 1.3 - Consumo global de resina de poliestireno expansível (EPS) em 2013.....	37
Figura 1.4 - Mercado de plásticos no Brasil.....	38
Figura 1.5 - Classificação dos polímeros biodegradáveis	43
Figura 1.6 - Estrutura do amido.....	45
Figura 1.7 - Estrutura do glicerol.....	47
Figura 1.8 - Fluxograma da produção de açúcar e etanol de cana.....	50
Figura 1.9 - Desenho esquemático da cana-de-açúcar íntegra (a) e da composição da fibra de seu bagaço (b).....	51
Figura 1.10 - Fluxograma do processamento do suco de laranja	52
Figura 1.11 - Principais produtos da extração do suco de laranja	53
Figura 1.12 - Estrutura espiga de milho	54
Figura 1.13 - Representação esquemática do processo de obtenção do bagaço de malte a partir de cevada	56
Figura 1.14 - Composição e avaliação proporcional do fruto do babaçu e seus produtos	58

CAPÍTULO 2

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FARELOS DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

Figura 2.1 - Fluxograma de preparo dos farelos dos subprodutos agroindustriais.....	78
Figura 2.2 - Colorímetro Konica Minolta CM-5 utilizado na determinação das propriedades ópticas dos farelos obtidos a partir de subprodutos agroindustriais	80
Figura 2.3 - Rendimento (%) dos farelos obtidos.....	84
Figura 2.4 - Bagaço de cana-de-açúcar (a), palha de milho (b), bagaço de laranja (c), bagaço de malte (d) e seus respectivos farelos (e, f, g, h)	89

Figura 2.5 - Densidade aparente do bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja	91
Figura 2.6 - Microscopia óptica dos farelos do bagaço de cana-de-açúcar (a), palha de milho (b), bagaço de malte (c) e bagaço de laranja (d) em aumentos de 40x	92
Figura 2.7 - Microscopia eletrônica de varredura dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja em aumentos de 100x (a, b, c, d) e 500x (e, f, g, h), respectivamente	93
Figura 2.8 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL).....	96
Figura 2.9 - Isotermas de sorção dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL).....	98
Figura 2.10 - Cinética de sorção de umidade dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar (✱), palha de milho (▲), bagaço de malte (●) e bagaço de laranja (■): (a) amostras acondicionadas a 23% UR, (b) amostras acondicionadas a 33% UR, (c) amostras acondicionadas a 58% UR, (d) amostras acondicionadas a 75% UR, (e) amostras acondicionadas a 90% UR	101

CAPÍTULO 3

PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADAS COM SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

Figura 3.1 - Fluxograma de produção das bandejas biodegradáveis	121
Figura 3.2 - Discos sob processo de secagem em sílica gel (a) e, posterior imersão dos mesmos em água para teste de solubilidade (b)	123
Figura 3.3 - Corpo de prova submetido a análise mecânica antes (a) e após a ruptura (b).....	127
Figura 3.4 - Bandejas biodegradáveis: (a) controle, (b) PM10, (c) PM20, (d) PM30, (e) BM10, (f) BM20, (g) BM30, (h) BL10, (i) BL20 e (j) BL30	129
Figura 3.5 - Umidade das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais	132
Figura 3.6 - Aspecto visual das embalagens após submersão em água por 24 horas	133
Figura 3.7 - Solubilidade das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais	134

Figura 3.8 - Microscopia eletrônica de varredura de bandejas de amido e bagaço de cana reforçadas com palha de milho. Superfície com aumento de 100x (a) e 500x (b), e seção transversal com aumento de 50x (c) e 200x (d): (1) Controle, (2) PM10; (3) PM20, (4) PM30	140
Figura 3.9 - Microscopia eletrônica de varredura de bandejas de amido e bagaço de cana reforçadas com bagaço de malte. Superfície com aumento de 100x (a) e 500x (b), e seção transversal com aumento de 50x (c) e 200x (d): (1) BM10, (2) BM20; (3) BM30.....	141
Figura 3.10 - Microscopia eletrônica de varredura de bandejas de amido e bagaço de cana reforçadas com bagaço de laranja. Superfície com aumento de 100x (a) e 500x (b), e seção transversal com aumento de 50x (c) e 200x (d): (1) BL10, (2) BL20; (3) BL30.....	142
Figura 3.11 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais	144
Figura 3.12 - Isotermas de sorção das bandejas biodegradáveis produzidas.....	146
Figura 3.13 - Cinética de sorção de umidade das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais sob 23, 33, 58, 75 e 90% de URE a 25°C	149
Figura 3.14 - Curvas típicas de tensão versus elongação obtidas para as bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.....	157
Figura 3.15 - Análise de perda de peso das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.....	158
Figura 3.16 - Análise de biodegradabilidade das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais	159
Figura 3.17 - Ciclo de vida dos materiais biodegradáveis.....	161

CAPÍTULO 4

EFFECT OF STARCH AND BABASSU FLOUR (*ORBIGNYA PHALERATA*) COATING ON BRAZILIAN CERRADO FRUIT QUALITY AND SHELF LIFE

Figure 4.1 - Flowchart illustrating the preparation of biodegradable films and coatings made from cassava starch and babassu flour	177
--	-----

Figure 4.2 - Biodegradable films based on (a) starch, (b) starch/10% of babassu flour, (c) starch/30% of babassu flour, and (d) starch/50% of babassu flour.....	185
Figure 4.3 - Weight loss of (a) cagaitas and (b) mangabas – uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), at fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C	188
Figure 4.4 - Color parameters of (a) cagaitas and (b) mangabas – uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), at fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C	190
Figure 4.5 - C* and H* of cagaitas and mangabas (uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), at fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C	193
Figure 4.6 - Visual aspect of (a) cagaitas and (b) mangabas – uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), at fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C	195
Figure 4.7 – Main results	199

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS: USO DE BIOPOLÍMEROS E SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

Tabela 1.1 - Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos	46
---	----

CAPÍTULO 2

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FARELOS DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

Tabela 1.2 - Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos	81
Tabela 2.2 - Composição química dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja (g/100 g b.s.)	85
Tabela 3.2 - Parâmetros de cor dos farelos de bagaço cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja.....	88
Tabela 4.2 - Parâmetros do modelo GAB para os farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja	100
Tabela 5,2 - Valores das constantes (m_0 , k_1 e k_2) e do coeficiente de determinação (R^2) das equações de curvas de sorção (modelos de Peleg(a) e de Singh e Kulshrestha(b)) para os farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL) acondicionados sob diferentes umidades relativas	104

CAPÍTULO 3

PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADAS COM SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

Tabela 3.1 - Composição das formulações empregadas na produção das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar (BC) reforçadas com subprodutos agroindustriais....	122
Tabela 3.2 - Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções salinas saturadas	128

Tabela 3.3 - Espessura e densidade das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais	133
Tabela 3.4 - Parâmetros de cor das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.....	139
Tabela 3.5 - Variação de cor (ΔE) e dos parâmetros croma (C^*) e hue (h°) das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.....	141
Tabela 3.6 - Parâmetros* do modelo GAB para as bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.....	150
Tabela 3.7 - Valores das constantes (m_0 , k_1 e k_2) e coeficiente de determinação (R^2) para equações de curvas de sorção (modelos de Peleg (a) e de Singh e Kulshrestha (b)) para as bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.....	154
Tabela 3.8 - Propriedades mecânicas de bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais	157

CAPÍTULO 4

EFFECT OF STARCH AND BABASSU FLOUR (*ORBIGNYA PHALERATA*) COATING ON BRAZILIAN CERRADO FRUIT QUALITY AND SHELF LIFE

Table 4.1 - Chemical composition of babassu flour (% dry basis, except moisture).....	183
Table 4.2 - Properties of films based on starch, starch/10% of babassu flour (BF10), starch/30% of babassu flour (BF30), and starch/50% of babassu flour (BF50)	184
Table 4.3 - Optical properties of films based on common polyethylene, starch, starch/10% of babassu flour (BF10), starch/30% of babassu flour (BF30), and starch/50% of babassu flour (BF50)	186
Table 4.4 - pH, titratable acidity (TA), and °Brix of cagaitas and mangabas – uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), and fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C.....	200

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a^* , b^* – Parâmetros de cromaticidade da amostra

ao^* , bo^* – Parâmetros de cromaticidade do padrão

arctan - Arcotangente

a_w – Atividade de água

b.s., d.b. - Base seca

BC - Bagaço de cana-de-açúcar

BL - Bagaço de laranja

BL10 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja

BL20 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja

BL30 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja

BM - Bagaço de malte

BM10 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte

BM20 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte

BM30 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte

C^* - Croma

C , k – Constantes do modelo de GAB

D – Difusividade do vapor de água

EPS - Poliestireno expandido

FTIR –Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

h° - Hue

L^* , Lo^* – Luminosidade

m_0 – Valor da monocamada

MEV– Microscopia eletrônica de varredura

P: desvio percentual médio.

PM - Palha de milho

PM10 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho

PM20 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho

PM30 - Bandeja com composição: amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho

R^2 – Coeficiente de determinação

S – Solubilidade

URH, UR – Umidade relativa

v/v – Relação de volume/volume

w/v – Relação de peso/volume

wt – Peso

Xw – Conteúdo de água no equilíbrio

ΔE^* – Diferença de cor

ε : erro relativo

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO

RESUMO.....	22
ABSTRACT	24
INTRODUÇÃO	26
1. OBJETIVOS.....	30
1.1. Objetivo geral	30
1.2. Objetivos específicos.....	30

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS: USO DE BIOPOLÍMEROS E SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

1. A importância da embalagem.....	32
2. Plásticos e embalagens plásticas	33
2.1 O poliestireno expandido.....	36
3. Desenvolvimento sustentável	38
3.1 Embalagens sustentáveis	39
3.2 Filmes e coberturas biodegradáveis.....	40
3.3 Materiais biodegradáveis usados em embalagens	42
3.3.1 Amido.....	44
4. Utilização de plastificantes em embalagens biodegradáveis	46
5. Valorização de subprodutos agroindustriais.....	48
5.1 Bagaço de cana-de-açúcar	49
5.2 Bagaço da laranja	52
5.3 Palha de milho	54
5.4 Bagaço de malte	55
5.5 Babaçu (<i>Orbignya phalerata</i>).....	58
6. Conclusões	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

CAPÍTULO 2

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FARELOS DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

1. INTRODUÇÃO	75
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	77
2.1 Matérias-primas.....	77
2.2 Métodos.....	78
<i>2.2.1 Preparo dos farelos.....</i>	<i>78</i>
<i>2.2.2 Caracterização dos farelos</i>	<i>79</i>
<i>2.2.2.1 Rendimento.....</i>	<i>79</i>
<i>2.2.2.2 Composição centesimal.....</i>	<i>79</i>
<i>2.2.2.3 Análise de cor.....</i>	<i>79</i>
<i>2.2.2.4 Densidade aparente.....</i>	<i>80</i>
<i>2.2.2.5 Microscopia óptica.....</i>	<i>80</i>
<i>2.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	<i>81</i>
<i>2.2.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>81</i>
<i>2.2.2.8 Isotermas de sorção</i>	<i>81</i>
<i>2.2.2.9 Cinética de sorção de umidade</i>	<i>82</i>
2.2.3 Análise estatística	83
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.1 Rendimento.....	83
3.2 Composição centesimal dos farelos	84
3.3 Análise de cor	88
3.4 Densidade aparente.....	90
3.5 Microscopia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	92
3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	95
3.7 Isotermas de sorção de umidade.....	97
3.8 Cinética de sorção de umidade	100
4. CONCLUSÃO	104
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

CAPÍTULO 3

PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADAS COM SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

1. INTRODUÇÃO.....	117
2. MATERIAL E MÉTODOS	118
2.1 Material	118
2.2 Métodos	118
2.2.1 Produção das bandejas	118
2.2.2 Caracterização das bandejas	122
2.2.2.1 Espessura	122
2.2.2.2 Densidade	122
2.2.2.3 Umidade.....	122
2.2.2.4 Solubilidade em água.....	122
2.2.2.5 Análise de cor	123
2.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	124
2.2.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	124
2.2.2.8 Isotermas de sorção	125
2.2.2.9 Cinética de sorção de umidade.....	126
2.2.2.10 Propriedades mecânicas	126
2.2.2.11 Teste de biodegradabilidade	127
2.2.3 Análise estatística.....	128
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	128
3.1 Espessura e densidade.....	129
3.2 Umidade.....	131
3.3 Solubilidade em água	132
3.4 Análise de cor	135
3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	139
3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	143
3.8 Cinética de sorção de umidade	148
3.9 Propriedades mecânicas.....	154
3.10 Teste de biodegradabilidade	157

4. CONCLUSÃO	162
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163

CAPÍTULO 4

EFFECT OF STARCH AND BABASSU FLOUR (ORBIGNYA PHALERATA) COATING ON BRAZILIAN CERRADO FRUIT QUALITY AND SHELF LIFE

1. INTRODUCTION.....	173
2. MATERIALS AND METHODS	175
2.1. Materials	175
2.2. Babassu flour characterization.....	175
2.3. Film and coating production.....	175
2.4. Film characterization.....	178
<i>2.4.1. Thickness.....</i>	<i>178</i>
<i>2.4.2. Moisture content.....</i>	<i>178</i>
<i>2.4.3. Solubility in water</i>	<i>178</i>
<i>2.4.4. Optical properties</i>	<i>178</i>
2.5. Fruit storage quality evaluation.....	179
<i>2.5.1. Weight loss.....</i>	<i>179</i>
<i>2.5.2. Color</i>	<i>180</i>
<i>2.5.3. pH, total soluble solids, and titratable total acidity.....</i>	<i>180</i>
2.6. Statistical analysis	180
3. RESULTS AND DISCUSSION	181
3.1. Babassu flour characterization.....	181
3.2. Film characterization.....	181
<i>3.2.1. Thickness.....</i>	<i>182</i>
<i>3.2.2. Moisture content.....</i>	<i>183</i>
<i>3.2.3. Solubility in water</i>	<i>183</i>
<i>3.2.4. Optical properties</i>	<i>184</i>
3.3. Coated fruit shelf life	186
<i>3.3.1. Weight loss.....</i>	<i>187</i>
<i>3.3.2. Color parameters.....</i>	<i>189</i>

<i>3.3.3. pH and titratable total acidity.....</i>	<i>196</i>
<i>3.3.4. Total soluble solids</i>	<i>199</i>
4. CONCLUSION	200
5. REFERENCES	201

CONCLUSÕES GERAIS	209
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	209

RESUMO

O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis obtidas de fontes renováveis é uma alternativa ao uso dos plásticos convencionais derivados de petróleo e vem contribuir com a preservação ambiental de forma sustentável. O amido de mandioca é uma matéria-prima promissora para este fim, pois apresenta baixo custo, abundância, origem renovável e biodegradabilidade. No entanto, a produção de embalagens compostas exclusivamente de amido resulta em materiais de natureza quebradiça e higroscópica, com propriedades inferiores aos plásticos convencionais, sendo necessário o emprego de aditivos e plastificantes para melhorar suas propriedades físico-químicas. A utilização de farinhas de diversas fontes e de outros materiais de reforço, tais como as fibras lignocelulósicas, como reforço em matrizes poliméricas é interessante, pois diminuem a rigidez e melhoram a biodegradabilidade do material. O objetivo geral deste trabalho foi produzir embalagens biodegradáveis do tipo bandeja a partir de amido de mandioca, adicionado de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja e produzir filmes e coberturas a partir de amido e mesocarpo de babaçu. Para obtenção das bandejas foi empregado o processo de moldagem manual. Foram elaboradas formulações de bandejas de amido de mandioca/bagaço de cana-de-açúcar com concentrações de 10 a 30% (p/p) dos demais subprodutos citados. As bandejas produzidas apresentaram espessuras entre 3,505 e 4,213 mm, densidade entre 0,12 e 0,21 g/cm³ e aspecto de cor tendendo à cor amarela. As micrografias ópticas indicaram que houve uma boa distribuição das fibras dos subprodutos em toda a matriz, evidenciando a homogeneidade do material. Todas as bandejas, quando armazenadas sob médias e elevadas umidades relativas, apresentaram alta capacidade de sorção de água. A adição de subprodutos agrícolas influenciou a resistência, tornando os materiais mais rígidos em comparação ao isopor. Os filmes biodegradáveis foram produzidos pelo método *casting*, sendo as soluções filmogênicas preparadas a partir de quatro formulações: (a) solução aquosa de 2% (p/p) de amido de mandioca, (b) solução aquosa de 2% (p/p) de amido de mandioca + 10% de farinha de babaçu (g/100 g de amido), (c) solução aquosa de 2% (p/p) de amido de mandioca + 30% de farinha de babaçu (g/100 g de amido) e (d) solução aquosa de 2% (p/p) de amido de mandioca + 50% de farinha de babaçu (g/100 g de amido), todas testadas em ensaios preliminares. Os filmes foram secos em estufa a 60°C por aproximadamente 7 horas e para elaboração da cobertura, as frutas foram imersas na solução filmogênica e condicionadas à temperatura ambiente. Todos os filmes produzidos apresentaram uma superfície homogênea, sem bolhas ou rachaduras e boas

características de manuseio. Conforme o aumento do teor de farinha de babaçu, os filmes mostraram-se mais opacos e menos solúveis em água, o que pode ser explicado pelo maior conteúdo de macromoléculas de natureza hidrofóbica, como proteínas e lipídios, presente nas formulações filmogênicas. O uso de coberturas a base de farinha de babaçu aplicados em frutos do Cerrado, cagaitas e mangabas, mostrou-se efetivo, aumentando a vida útil dos mesmos, retardando o amadurecimento e a perda de peso. Em geral, os subprodutos fibrosos da agroindústria utilizados mostraram-se matérias-primas muito promissoras para a elaboração de embalagens biodegradáveis.

Palavras-chave: novos materiais, bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte, bagaço de laranja, mesocarpo de babaçu.

ABSTRACT

The development of biodegradable packaging obtained from renewable sources is an alternative to the use of conventional plastics derived from petroleum and contributes to environmental preservation in a sustainable way. Cassava starch is a promising raw material for this purpose, because it has low cost, abundance, renewable origin and biodegradability. However, the production of packaging composed exclusively from starch results in materials of a brittle and hygroscopic nature, with properties inferior to conventional plastics, and the use of additives and plasticizers is necessary to improve their physicochemical properties. The use of flours from various sources and other reinforcing materials, such as lignocellulosic fibers, as reinforcement in polymer matrices is interesting as they decrease stiffness and improve the biodegradability of the material. The general objective of this work was to produce biodegradable tray-type packages from cassava starch, added sugarcane bagasse, corn husk, malt bagasse and orange bagasse and produce films and coatings from starch and babassu mesocarp. To obtain the trays the manual molding process was used. Formulations of cassava starch/sugarcane bagasse trays were prepared with concentrations of 10 to 30% (w/w) of the aforementioned by-products. The trays produced had thicknesses between 3.505 and 4.213 mm, density between 0.12 and 0.21 g/cm³ and color aspect tending to yellow. The optical micrographs indicated that there was a good distribution of the fibers of the by-products throughout the matrix, evidencing the homogeneity of the material. All trays, when stored under medium and high relative humidity, presented high sorption capacity of water. The addition of agricultural byproducts influenced the resistance, making the materials more rigid compared to EPS. The biodegradable films were produced by the casting method. The filmogenic solutions being prepared from four formulations: (a) 2% of starch solution, (b) 2% of starch solution and 10% of babassu flour (g/100 g of starch), (c) 2% of starch solution and 30% of babassu flour (g/100 g of starch), and (d) 2% of starch solution and 50% of babassu flour (g/100 g of starch), all tested in preliminary tests. The films were dried in an oven at 60°C for approximately 7 hours and to elaborate coatings, the fruits were immersed in the filmogenic solution and conditioned at room temperature. All the films produced presented a homogeneous surface, without bubbles or cracks and good handling characteristics. According to the increase in the content of babassu flour, the films were more opaque and less soluble in water, which can be explained by the higher content of hydrophobic macromolecules such as proteins and lipids present in the film-forming formulations. The use of blankets based on babassu flour applied in

Cerrado fruits, cagaitas and mangabas, proved to be effective, increasing their shelf life, delaying maturation and weight loss. In general, the fibrous by-products of the agro-industry used were very promising raw materials for the production of biodegradable packaging.

Keywords: new materials, sugarcane bagasse, corn husk, malt bagasse, orange bagasse, babassu mesocarp.

INTRODUÇÃO

A embalagem tem um papel fundamental no armazenamento, transporte e manutenção da qualidade durante a vida útil dos alimentos. Os plásticos são tradicionalmente utilizados como embalagens, devido a boas propriedades mecânicas, baixo custo, baixa permeabilidade ao vapor de água e alta compatibilidade com diferentes alimentos. Entretanto, o aumento da demanda de alimentos e do uso de embalagens plásticas obtidas a partir de fontes não renováveis, aliado ao seu descarte inadequado, vem contribuindo para o acúmulo desses materiais, que possuem alta durabilidade no ambiente (GARAVAND et al., 2017; HONG et al., 2017). Visando atender as demandas ambientais que surgiram a partir do impacto de embalagens produzidas por polímeros de origem petrolífera, nas últimas décadas, tem-se estimulado a pesquisa para viabilizar a substituição destes materiais por produtos que, além de serem biodegradáveis, provenham de fontes renováveis (KHANZADI et al., 2015).

As embalagens biodegradáveis consistem numa alternativa para substituir ou minimizar o uso de embalagens não biodegradáveis, uma vez que, quando deixadas no meio ambiente, são degradadas em compostos mais simples, sendo metabolizadas por microorganismo, como bactérias, fungos e leveduras. A biodegradação é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, pelo intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em compostos mineralizados simples e, então, redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogênio e enxofre (CHINAGLIA et al., 2018).

O amido é, atualmente, um dos polímeros mais estudados para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis, já que apresenta baixo custo, facilidade de obtenção e boa capacidade de formar filmes (LUCHESE et al., 2018). Estudos mostraram que as embalagens obtidas a partir de amido de mandioca têm boa homogeneidade, flexibilidade, transparência e biodegradabilidade rápida sendo, por esses motivos, um polímero promissor (LUCHESE et al., 2017).

No entanto, a produção de embalagens exclusivamente de amido não é viável devido às suas características hidrofílicas, o que torna esses materiais quebradiços e sensíveis ao contato direto com a água (MALI et al., 2010; SALGADO et al., 2015; SCHMIDT; LAURINDO, 2010). O emprego de misturas naturais de uma mesma origem para elaboração de embalagens biodegradáveis é uma tendência recente e compreende o grupo das farinhas de diversas fontes como frutas, grãos de cereais, pseudocereais, tubérculos e rizomas (BORNEO; ALBA; AGUIRRE, 2016; DIAS et al., 2010; MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016; ORSUWAN;

SOTHORNVIT, 2017; ROMERO et al., 2016; TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2005; VALDERRAMA SOLANO; ROJAS DE GANTE, 2014). Além disso, o uso de tratamentos como a adição de fibras e/ou aditivos à matriz de amido também corresponde a uma alternativa para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas (ALI et al., 2018; PELISSARI et al., 2017; CRUZ-TIRADO et al., 2017; KARGARZADEH; JOHAR; AHMAD, 2017; MALI et al., 2010; MELLO; MALI, 2014; SLAVUTSKY; BERTUZZI, 2014; VERCELHEZE et al., 2012).

O interesse em combinar polissacarídeos, proteínas, lipídios e fibras deve-se às vantagens e desvantagens de cada componente e ao fato de estarem em seu sistema original (GUILBERT et al., 1997; WOLLERDORFER e BADER, 1998). Assim, as propriedades dos filmes de farinha dependem do tipo de interações formadas por seus biopolímeros (amido, proteína e fibras) e pelo lipídio, da distribuição dessas interações dentro da matriz do filme, do balanço das interações hidrofílicas e hidrofóbicas, bem como da concentração de cada componente dentro da embalagem.

Sendo o Brasil um grande gerador de resíduos agroindustriais, como o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de milho, o bagaço de malte, o bagaço de laranja e o mesocarpo do babaçu, a utilização adequada desses resíduos pode amenizar os problemas ambientais e gerar produtos com relevantes aplicações na indústria (MUSSATTO et al., 2006). Nesse sentido, o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o aproveitamento de resíduos agroindustriais como fonte de matéria-prima para outros produtos vem contribuir com o meio ambiente e promover a sustentabilidade.

Com base no exposto acima, o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis de amido com adição de subprodutos da agroindústria, pode ser uma alternativa promissora para reduzir o impacto ambiental causado pelas embalagens convencionais, incentivar o consumo sustentável e reduzir a dependência do petróleo. Esse trabalho se insere nesse contexto, através da produção e caracterização de bandejas biodegradáveis utilizando amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja como matérias-primas e de filmes e coberturas utilizando amido e mesocarpo de babaçu, para aplicação como embalagens de alimentos.

Este trabalho foi dividido em quatro capítulos:

- **Capítulo 1:** Revisão bibliográfica sobre os tópicos abordados na presente pesquisa.
- **Capítulo 2:** Preparo e caracterização dos farelos de subprodutos agroindustriais a serem utilizados como matérias-primas para a elaboração de bandejas biodegradáveis.

- **Capítulo 3:** Produção de bandejas biodegradáveis à base de amido de mandioca reforçadas com subprodutos agroindustriais
- **Capítulo 4:** Preparo dos filmes e coberturas feitas a partir de amido e farinha de babassu (*Orbignya phalerata*) e avaliação do seu efeito sobre qualidade e vida útil de frutos do cerrado brasileiro.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo geral

Desenvolvimento de novas embalagens sustentáveis a partir de matérias-primas de diferentes fontes naturais e subprodutos da agroindústria, com a adição de glicerol como plastificante.

1.2. Objetivos específicos

Parte 1: Obtenção das matérias-primas

- Selecionar diferentes subprodutos da agroindústria brasileira com potencial para a elaboração de embalagens biodegradáveis;
- Obter farelos a partir desses subprodutos;
- Caracterizar os farelos quanto à composição química, cor, microestrutura e grupos funcionais.

Parte 2: Produção de embalagens sustentáveis tipo bandeja

- Produzir embalagens biodegradáveis a partir dos farelos obtidos dos subprodutos;
- Caracterizar as embalagens em relação à microestrutura, propriedades mecânicas, ópticas, solubilidade, grupos funcionais e biodegradabilidade;
- Comparar as embalagens produzidas a partir de diferentes subprodutos, a fim de determinar a influência do teor de carboidratos, proteínas, lipídios e fibras sobre as propriedades dessas embalagens.

Parte 3: Produção dos filmes e coberturas sustentáveis

- Produzir filmes biodegradáveis obtidos a partir de mesocarpo de babaçu utilizando o método de *casting*, que consiste na secagem de uma solução formadora de filme sobre um suporte;
- Caracterizar os filmes em relação à umidade, densidade, microestrutura, propriedades mecânicas e solubilidade em água;
- Comparar o filme produzido a partir da melhor fonte natural com o filme de amido de mandioca, a fim de determinar a influência do teor de proteínas, lipídios e fibras sobre as propriedades desse filme;

- Aplicar as coberturas comestíveis à base de amido e farinha obtidas a partir de diferentes fontes naturais em frutas típicas do Cerrado brasileiro;
- Estudar o efeito das coberturas sobre as características de qualidade das frutas.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS: USO DE BIOPOLÍMEROS E SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

1. A IMPORTÂNCIA DA EMBALAGEM

A embalagem ocupa um papel central na indústria moderna graças às suas múltiplas funções (ROBERTSON, 2009). Além de conter o produto, a embalagem desempenha papel fundamental na sua conservação, mantendo qualidade e segurança e atuando como barreira contra fatores responsáveis pela redução de sua vida útil (ROBERTSON, 2006). A embalagem é o principal elo de ligação e comunicação entre o consumidor, o produto e a marca, sendo que é através dela que o consumidor identifica, escolhe e usa o produto (SELAU; VIEIRA, 2010).

O conceito de embalagem como simples recipiente para guardar alimentos e bebidas surgiu há mais de 10.000 anos atrás. Porém, as embalagens primitivas correspondiam apenas a recipientes com estrutura natural, como, por exemplo, cascas de cocos e conchas, não havendo ainda qualquer modificação da matéria-prima. Com o passar do tempo, e, aprimoramento de suas habilidades manuais, o homem começou a manipular a madeira, peles de animais, barro e fibras como utilitários de embalagem. Por volta do primeiro século depois de Cristo, o vidro, primeira matéria-prima usada em escala para transformação em embalagem, começou a ser soprado por artesões sírios, produzindo utensílios de diversos formatos, espessuras e tamanhos (ABRE, 2017; DANTAS; LIMA, 2007; JORGE, 2013).

No Brasil, o processo de produção de embalagens teve início somente com a chegada de D. João VI em 1808 e a abertura dos portos, uma vez que antes deste período era proibido pela coroa de Portugal a fabricação de produtos na colônia. A produção de embalagens em grande escala só veio a ocorrer com a exportação dos produtos agrícolas como açúcar, mate e café que utilizaram respectivamente caixas de madeira, barricas e sacos de juta. No final do século XIX surgiram os enlatados feitos de estanho e aço, os vidros para medicamentos e perfumes, o papel para os cigarros e embrulhos e o papelão para todo tipo de caixas e cartuchos (CASTRO; POUZADA, 2003).

Atualmente, a indústria brasileira de embalagem está entre as mais desenvolvidas do mundo e uma evidência de que o Brasil está inserido na cadeia global de embalagens é a

presença de mais da metade das 45 maiores empresas de embalagem do mundo no país (VASCONCELOS, 2013).

O Brasil é hoje o sétimo maior mercado global de embalagens formado por cerca de 1.100 empresas as quais empregam quase 217 mil trabalhadores, com receita líquida de R\$ 64,3 bilhões em 2016, sendo as indústrias de bebidas e alimentos as principais usuárias (ABRE, 2017). No ranking mundial, o país está atrás apenas de Estados Unidos, China, Japão, Alemanha, França e Canadá. As inovações tecnológicas na área de embalagens criadas no país nos últimos anos por empresas e institutos de pesquisa são extensas e incluem embalagens fabricadas com biopolímeros recicláveis, filmes plásticos de alta barreira a gases, métodos alternativos de fechamento, latas com formatos diferenciados e sistemas de fácil abertura. Essencialmente, todas miram as principais macrotendências em embalagens, conferir mais segurança, comodidade e praticidade para o consumidor, bem como proteger melhor o produto e minimizar os impactos ambientais (VASCONCELOS, 2013).

Apesar do importante papel econômico e social da embalagem citado anteriormente, a consciência do seu impacto no meio ambiente aponta para necessidade da redução da produção excessiva de resíduos e promoção da economia ambientalmente sustentável, o que impulsiona as empresas a inovar esse invólucro.

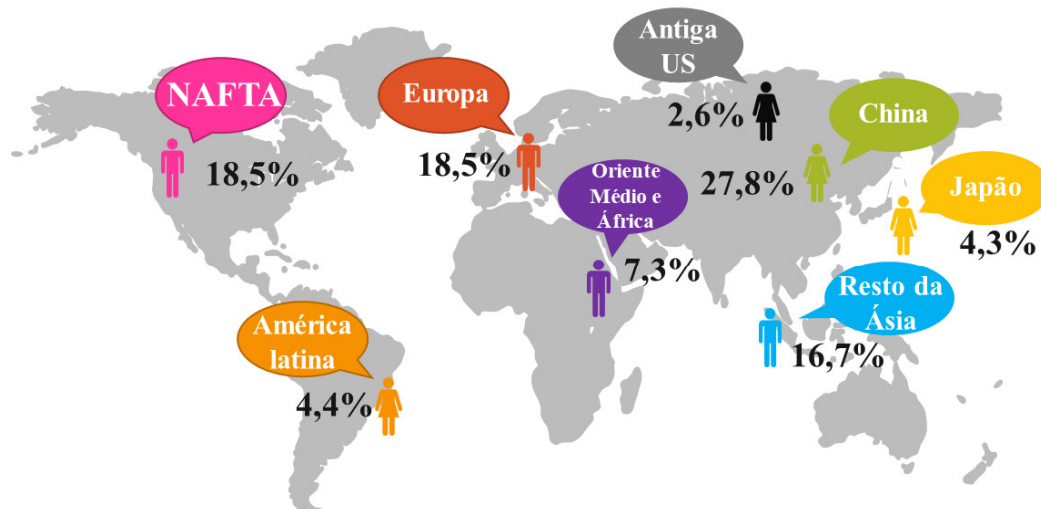
2. PLÁSTICOS E EMBALAGENS PLÁSTICAS

O componente mais básico dos materiais plásticos é o polímero. Os polímeros são moléculas grandes, constituídas por muitas unidades repetidas chamadas monômeros que são ligadas formando cadeias longas. Desde a Segunda Guerra Mundial, a indústria química desenvolveu uma grande quantidade de polímeros sintéticos para satisfazer as necessidades de materiais para uma gama diversificada de produtos, incluindo tintas, revestimentos, fibras, filmes, elastômeros e plásticos estruturais. Literalmente, milhares de materiais podem ser chamados de "plásticos", embora o termo hoje seja tipicamente reservado para materiais poliméricos, excluindo fibras, que podem ser moldados ou formados em objetos sólidos ou semi-sólidos (MCKEEN, 2018). Esses materiais são altamente duráveis, fortes e acessíveis de se produzir, o que os tornam a escolha ideal para aplicações de embalagens e armazenamento dos mais diversos produtos (DAS; TIWARI, 2018).

A produção global de plásticos continua em desenvolvimento constante, uma vez que esses têm sido elementos chave para o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias em

diversos seguimentos de mercado, tais como materiais de construção civil, eletroeletrônicos, automóveis e embalagens (HOPEWELL; DVORAK; KOSIOR, 2009). Quantificando a importância desse produto no mundo, estima-se que a produção total de resinas termoplásticas hoje seja de aproximadamente 250 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2016). Materiais termoplásticos são aqueles que se fundem e solidificam-se reversivelmente e podem ser reprocessados sob a ação e aplicação de calor e pressão. A Figura 1.1 apresenta a produção global de materiais plásticos (somente termoplásticos e poliuretanos), estando a China em primeiro lugar no ranking de produtores, com 27,8% do mercado (90 milhões de toneladas), o restante da Ásia, constituindo 16,7% do mercado (54 milhões de toneladas). Europa e NAFTA (Estado Unidos, Canadá e México) encontram-se empatados em terceiro, com 18,5% do mercado (60 milhões de toneladas) (PLASTICS EUROPE, 2016).

Figura 1.1 - Produção de plásticos no mundo.



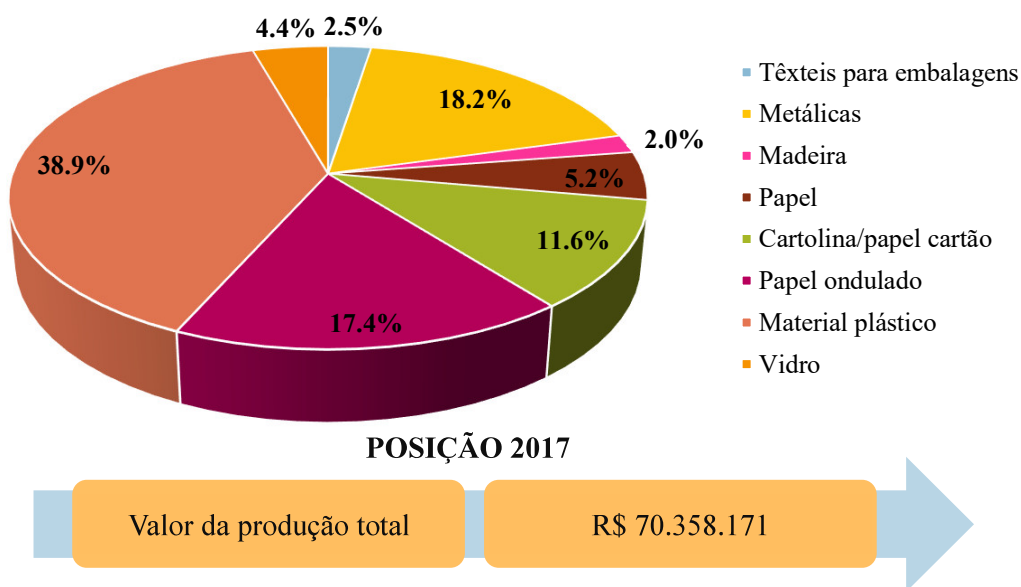
Fonte: Adaptado de Plastics Europe (2016).

No contexto global, a participação brasileira na produção mundial de resinas termoplásticas é de 6,5 milhões de toneladas representando 2,7% da produção mundial, sendo a mais significativa da América Latina. O consumo per capita brasileiro de plástico gira em torno de 35 quilograma/habitante bem abaixo dos índices observados em países desenvolvidos, que têm consumo per capita próximo a 100 kg/habitante (ABIPLAST, 2014).

No Brasil, segundo o estudo macroeconômico da indústria brasileira de embalagem, realizado pelo Instituto Brasileiro de Economia (IBRE) da Fundação Getúlio Vargas, o valor

bruto da produção física no ano de 2017 atingiu um total de R\$ 70,4 bilhões – um crescimento de aproximadamente 3,5% em comparação com os R\$ 68 bilhões obtidos em 2016. Os plásticos representam a maior participação no valor da produção (FIG. 1.2), correspondente a 38,9% do total, seguido pelo setor de embalagens celulósicas com 34,1% (somados os setores de papelão ondulado com 17,4%, cartolina e papel cartão com 11,6% e papel com 5,2%), metálicas com 18,2%, vidro com 4,4%, têxteis para embalagens com 2,5% e madeira com 2,0%.

Figura 1.2 - Valor bruto da produção por seguimento.



Fonte: Adaptado de IBGE - Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Indústria, Fundação Getúlio Vargas (2017).

No primeiro semestre de 2017 as exportações diretas do setor de embalagem tiveram um faturamento de US\$ 262,9 milhões. Este valor representa um decréscimo de -0,6% em relação ao primeiro semestre de 2016. As embalagens metálicas representam 40,1% do total exportado, seguidas pelas embalagens de plástico com 36,2% na segunda colocação. Já em relação às importações, que movimentaram um total de US\$ 241,8 milhões, o setor de plásticos corresponde a 59,6% do total importado, seguido pelas embalagens de vidro (16,1%) e metálicas (15,8%) (ABRE, 2016).

Apesar das características positivas relacionadas à utilização de embalagens plásticas, deve-se destacar o fato de que apresentam desvantagens significativas, sendo o material mais abundante nos aterros e lixões do país, com participação de 16,4% em volume no total de resíduos sólidos, perdendo apenas para o material orgânico (54,7%) (WALMART, 2009).

Como a primeira produção de plásticos data dos anos 40, sua longevidade no meio ambiente não é conhecida com certeza. A maioria dos tipos de plásticos não são biodegradáveis e, de fato, são extremamente duráveis, portanto, a maioria dos polímeros fabricados hoje persistirão por pelo menos décadas, provavelmente por séculos, se não milênios (NOGUEIRA, 2012).

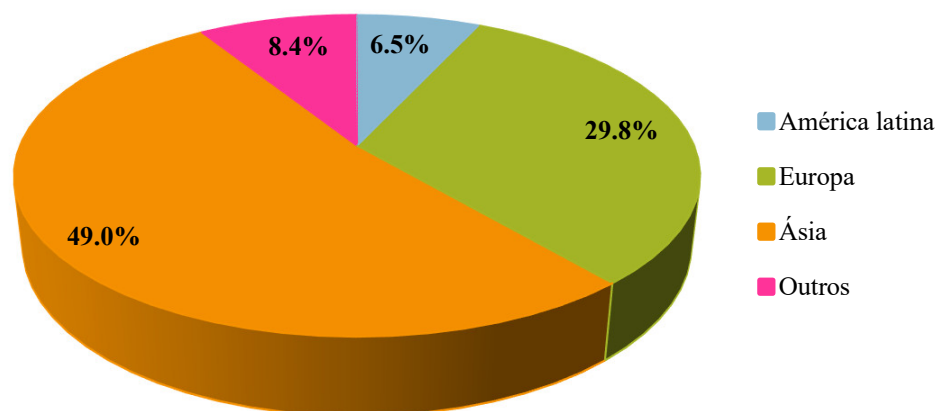
2.1 O poliestireno expandido

O poliestireno expandido (EPS), mais conhecido no Brasil como “Isopor®”, marca registrada da Knauf Isopor Ltda., é um material termoplástico polimérico com uma estrutura celular fechada, resultante da polimerização do estireno (um derivado do petróleo) em água, composto basicamente de 2% de poliestireno e 98% de vazios contendo ar (MOHAJERANI et al., 2017). É biologicamente inerte e não tóxico. Sua fabricação envolve o aquecimento de esferas expansíveis de poliestireno com vapor e a colocação destas esferas de poliestireno expandido aquecidas em moldes para criar blocos prismáticos de EPS (FERRÁNDIZ-MAS; GARCÍA-ALCOCEL, 2013).

O EPS possui propriedades interessantes, tais como baixa densidade, isolamento térmico, hidrofobicidade e resistência química quando exposto a ácidos e álcalis, tendo múltiplas aplicações. Os principais usos do EPS tanto no mercado internacional, quanto no Brasil, se dividem em construção civil, uso de embalagem e outros que variam desde cenário para teatro, até produtos náuticos e peças de decoração. Dentro da indústria de alimentos, sua principal aplicação ocorre na forma de bandejas para embalagem de ovos, frios, frutas e verduras, sendo estes últimos geralmente recobertos por filmes plásticos (STOFFEL, 2015).

A demanda global de poliestireno e poliestireno expandido atingiu o patamar de cerca de 14,9 milhões de toneladas em 2010, resultado de um crescimento a uma taxa anual média de 1,4% entre 2000 e 2010, sendo os principais consumidores as indústrias de embalagem, construção civil, eletrodomésticos e eletrônicos (PLASTEMART, 2013). Os principais mercados consumidores da resina de EPS em 2013 foram a Ásia, seguida da Europa e da América Latina, conforme visualizado na Figura 1.3 (CRUZ, 2015).

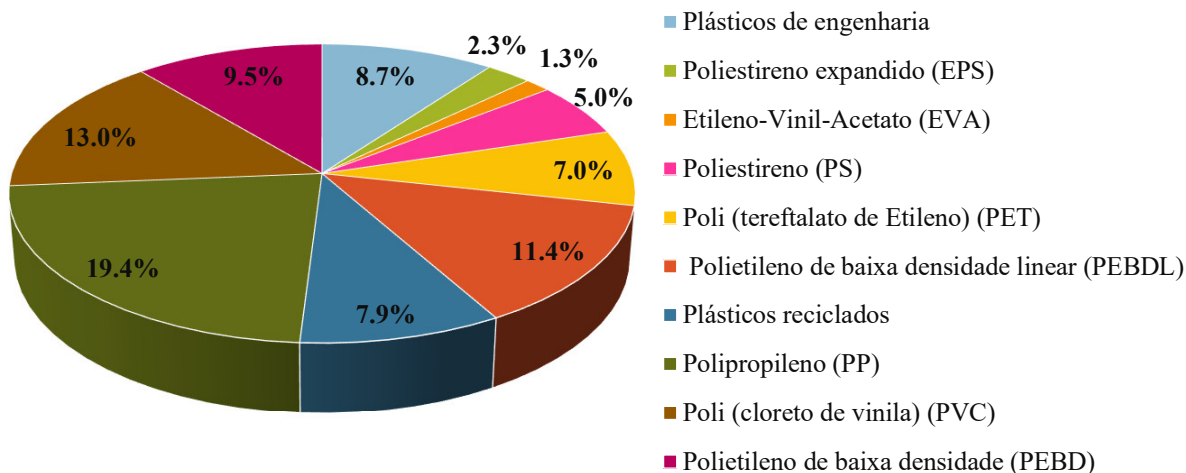
Figura 1;3 - Consumo global de resina de poliestireno expandido (EPS) em 2013.



Fonte: Cruz (2015).

O Brasil segue a tendência mundial de aplicação do estireno, sendo a maior parte usada para fabricação de poliestireno. A capacidade nominal brasileira de produção de poliestireno é de 585 mil toneladas, porém em 2016 seu consumo aparente ficou abaixo de 300 mil toneladas (ABIPLAST, 2016; PLÁSTICOS EM REVISTA, 2014). O poliestireno expandido representou cerca de 2,3% das resinas termoplásticas consumidas em 2016, o equivalente a 6,2 milhões toneladas (ABIPLAST, 2016). A Figura 1.4 mostra a participação desse material no mercado de plásticos no país.

Figura 1.4 - Mercado de plásticos no Brasil.



Fonte: Adaptado de Tessari (2006).

O EPS ocupa um espaço muito grande quando depositado no meio ambiente, devido à sua baixa densidade e elevado volume, o que também corrobora para seu baixo preço de venda em pontos de reciclagem. Em busca de minimizar os reflexos negativos de sua destinação inadequada, a utilização de embalagens biodegradáveis é uma alternativa para substituição dos polímeros sintéticos convencionais.

3. DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

A definição mais difundida de sustentabilidade encontra-se no relatório Brundtland de 1987, definido durante a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, onde o desenvolvimento sustentável é descrito como um processo de transformação no qual a exploração dos recursos, a direção dos investimentos, a orientação do desenvolvimento tecnológico e a mudança institucional se harmonizam e reforçam o potencial presente e futuro a fim de atender às necessidades e inspirações humanas.

Suas questões principais referem-se a não esgotar os recursos renováveis e sim permitir a sua regeneração e crescimento natural e utilizar os recursos não renováveis, levando-se em conta a sua disponibilidade, as possíveis tecnologias para minimização de seu esgotamento e a

probabilidade de serem substituídos por outros recursos, além do incentivo à reciclagem (ABRE, 2011).

O desenvolvimento sustentável implica não ultrapassar os limites da biosfera, obtendo eficácia no uso dos recursos naturais (aspecto ambiental), atender o mesmo grau de satisfação às gerações futuras, gerar equidade na distribuição de recursos (aspecto social) e possibilitar soluções economicamente viáveis (aspecto econômico), atingindo aspectos conhecidos como os três pilares da sustentabilidade (SACHS, 2004).

3.1 Embalagens sustentáveis

A adoção de tecnologia limpa é uma opção das empresas na decisão estratégica para diminuir o impacto dos resíduos sólidos urbanos, além de funcionar como uma ferramenta de marketing, uma vez que essas empresas terão vantagem competitiva frente aos seus concorrentes, tendo em vista que o consumidor relacionará a imagem do produto com a marca da empresa (DE OLIVEIRA NETO et al., 2015).

Schmitz (2014) aponta o marketing verde como um fator para as empresas investirem, tendo em vista que a preocupação da sociedade com a degradação ambiental vem aumentando nos últimos anos, o que vem refletindo no aumento da exigência dos consumidores para que as empresas adotem medidas que reduzam seus impactos ambientais, justificando os programas de marketing consciente. Nesse sentido, o autor aponta que uma das principais áreas para econegócio são produtos de consumo como os plásticos biodegradáveis (embalagens, ferramentas e utensílios).

O uso de biopolímeros feitos a partir de matéria-prima oriunda de fontes renováveis é uma forte tendência associada ao conceito de sustentabilidade. Essa é a aposta da Braskem, maior indústria petroquímica do país, que, em 2010, lançou o polietileno verde. Fabricado a partir do eteno, obtido do etanol da cana-de-açúcar, essa matéria-prima já é utilizada na fabricação de potes de iogurte, tampas de embalagem cartonadas assépticas usadas para acondicionar leite, embalagens de produtos de higiene e beleza entre outros produtos (BRASKEN, 2009). O polietileno verde, de acordo com a Braskem, tem balanço ambiental positivo, porque engloba uma cadeia produtiva completa, com até 2,5 toneladas de dióxido de carbono (CO₂) retiradas da atmosfera para cada tonelada produzida. O plástico verde da petroquímica é exportado para outros países, sendo que a Europa consome 50% da produção, de 200 mil toneladas por ano. O mercado para o produto é gigantesco, porque o polietileno

convencional, fabricado a partir de combustíveis fósseis, é o plástico mais consumido no mundo (VASCONCELOS, 2013).

O cuidado em desenvolver produtos sustentáveis pode ser percebido também na cadeia produtiva da embalagem. A Pack Less, com sede em Cotia, na Grande São Paulo, por exemplo, inovou ao lançar recentemente um “pallet verde” feito de polipropileno para movimentação de mercadoria. Criada há quatro anos, a empresa, presente em vários países (Argentina, Colômbia, Estados Unidos e Europa) por meio de licenciamentos e empreendimentos conjuntos, investiu R\$ 2 milhões no desenvolvimento do produto e em patentes internacionais. Seus pallets, 100% recicláveis, são 10 vezes mais leves do que os correlatos de madeira e ocupam menos espaço dentro dos navios. Por serem mais leves, reduzem o consumo de combustível dos caminhões que transportam as mercadorias até o porto, contribuindo, em última instância, para a redução da emissão de poluentes. Quando comparado, nas mesmas condições, com o pallet convencional, o Pack Less consome 70% menos energia e emite 90% menos gases causadores de efeito estufa (TAVARES, 2014; VASCONCELOS, 2013). Atualmente a empresa possui capacidade para produzir 200 mil pallets por mês e seu desenvolvimento tem apoio da Braskem, interessada em dar uma nova utilidade ao polipropileno que produz.

Outra inovação no mercado de embalagens é a *PlantBottle*, a primeira garrafa PET feita parcialmente de material de origem vegetal. Com o desenvolvimento da tecnologia liderado pela The Coca-Cola Company, a *PlantBottle* é fabricada por um processo inovador de transformação da cana-de-açúcar em um insumo do processo de fabricação do polímero PET. Seu plástico é produzido a partir da reação química de dois componentes: MEG (monoetileno glicol), responsável por 30% de seu peso; e PTA (ácido politereftálico), responsável pelos 70% restantes (COCA-COLA, 2015).

Essas empresas têm demonstrado que a embalagem é bem-sucedida quando são incorporadas estratégias de sustentabilidade e inovação no processo de desenvolvimento, no qual a participação do cliente é fundamental.

3.2 Filmes e coberturas biodegradáveis

Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE, 2017), existem diversos tipos de embalagens que atendem a inúmeras funcionalidades, de acordo com o que se deseja para o produto final. Filmes e revestimentos (coberturas) podem ser definidos como embalagens primárias formuladas a partir de fontes renováveis naturais, aplicados em alimentos com intuito

de protegê-los e melhorar sua qualidade. As coberturas ou revestimentos são aplicados diretamente por imersão ou aspersão sobre os alimentos, de modo que uma camada fina e contínua de material é formada no alimento durante a etapa de secagem, enquanto os filmes são produzidos em um molde, e aplicados sobre o alimento após a secagem (DEHGHANI; HOSSEINI; REGENSTEIN, 2018).

Filmes biodegradáveis têm um grande potencial para melhorar a qualidade, segurança e estabilidade dos alimentos, podendo ser utilizados como veículo para substâncias ativas funcionais, como antimicrobianos e antioxidantes. Também podem atuar como barreira contra umidade e gases, assim como proporcionar proteção mecânica (REIS et al., 2015).

As coberturas, por promoverem uma parcial ocupação dos poros de alimentos frescos, criam uma atmosfera modificada por minimizar trocas gasosas, reduzindo a taxa de respiração e transpiração. Com o consequente aprisionamento do CO₂ e redução da permeação do O₂ para seu interior, ocorre uma prolongação do tempo de maturação do produto (HASSAN et al., 2017; YOUSUF; QADRI; SRIVASTAVA, 2018).

Os materiais mais utilizados atualmente para produção de revestimentos de origem renovável são os polissacarídeos, como o amido e as proteínas (ARSHAD; HUANG; ULLAH, 2016). Entretanto, nos últimos tempos, a maioria dos trabalhos de pesquisa tem se concentrado no desenvolvimento de filmes biodegradáveis compostos ou multicomponentes com o intuito de explorar as vantagens de cada componente, bem como minimizar suas desvantagens, tais como permeabilidade ou propriedades mecânicas (MANIGLIA et al., 2014).

O desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de uma mistura de componentes, como proteínas, lipídios e hidratos de carbono, tem atraído atenção, entretanto, às vezes esses componentes podem apresentar incompatibilidades entre si. Uma maneira de contornar este problema consiste na utilização de matérias-primas não-refinadas, tais como as farinhas provenientes de uma mesma fonte (MANIGLIA et al., 2014). Assim, as propriedades dos filmes de farinha dependem do tipo de interações formadas por seus biopolímeros (amido, proteína, fibras, e lipídios), da distribuição dessas interações dentro da matriz do filme, do balanço das interações hidrofílicas e hidrofóbicas, bem como da concentração de cada componente dentro do filme (GUTIÉRREZ et al., 2016).

Inúmeras pesquisas têm demonstrado o grande potencial da utilização de farinhas na produção de embalagens biodegradáveis. Andrade-Mahecha et al. (2012) desenvolveram filmes de farinha a partir de rizomas de biri (*Canna indica* L.), enquanto Borneo et al. (2016) utilizaram farinha de tritcale (*Triticosecale Wittmack*) como matéria-prima para a produção de filmes.

Tapia-Blácido et al. (2012) reportaram que filmes produzidos à base de farinha de amaranto (*Amaranthu scaudatus* e *Amaranthus cruentus*) apresentaram ótimas propriedades de barreira ao oxigênio e vapor de água, quando comparados com outros filmes. Dias et al. (2010) verificaram que a farinha de arroz é uma boa matéria-prima para o preparo de filmes, propondo uma nova alternativa para a utilização do arroz. Pelissari et al. (2013) e Orsuwan et al. (2017) otimizaram a formulação e as condições de processo para elaboração de filmes de farinha a partir de bananas verdes (*Musa paradisiaca*).

3.3 Materiais biodegradáveis usados em embalagens

Os biopolímeros estão se tornando cada vez mais atraentes, uma vez que, além de possuírem alta aplicabilidade, apresentam a possibilidade de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis (RESCH-FAUSTER et al., 2017). Correspondem a uma alternativa para redução de resíduos plásticos através da utilização de matérias-primas provenientes da agricultura para a manufatura de embalagens.

De acordo com Brodin et al. (2017), os biopolímeros podem ser classificados de acordo com seu conteúdo de material renovável (total ou parcialmente bio-baseado), com seu nível de biodegradabilidade (total, parcialmente ou não biodegradável) e com base em seu processo de produção, como demonstrado na Figura 1.5. Com exceção dos biopolímeros biodegradáveis de origem petroquímica (policaprolactona - PCL, copoliésteres aromáticos e alifáticos - PBAT, PBSA), a matéria-prima principal para a manufatura dos biopolímeros de origem agrícola é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala (NIAOUNAKIS, 2013; PHILP et al., 2013).

Figura 1.5 - Classificação dos polímeros biodegradáveis.

 ORIGEM AGRÍCOLA (BIOMASSA)	 PRODUZIDOS POR MICRORGANISMOS (OBTIDOS POR EXTRAÇÃO)	 ORIGEM BIOTECNOLÓGICA	 ORIGEM PETROQUÍMICA
<p>POLISSACARÍDEOS <i>Amido e derivados:</i> trigo, batata, mandioca <i>Produtos</i> <i>lignocelulósicos:</i> madeira, palha <i>Outros:</i> pectina, quitosana, gomas</p> <p>PROTEÍNAS, LIPÍDEOS <i>Animal:</i> caseína, gelatina <i>Vegetais:</i> zeína, soja, glúten</p>	<p>Xantana Pulana Celulose bacteriana Poli-hidroxialcanoato (PHA) Poli-hidroxibutirato (PHB) Poli-hidroxibutirato co-valerato (PHBV)</p>	<p>POLILACTÍDEOS Poli(ácido láctico) (PLA)</p>	<p>Poli-caprolactonas (PCL) Poliesteramidas (PEA) Copolíésteres alifáticos (e.g., PBSA) Copolíésteres aromáticos (e.g., PBAT)</p>

Fonte: Adaptado de Avérous e Pollet (2012).

Entre as matérias-primas mais utilizadas para produção de embalagens biodegradáveis, destaca-se o amido, um dos polissacarídeos mais abundantes e versáteis na terra, facilmente transformável, de baixo-custo e abundante, podendo facilmente ser refinado. Os plásticos à base de amido podem ser transformados em produtos comestíveis e compostáveis (SHAH et al., 2008). Essa matéria-prima provém de diversas fontes vegetais, como a mandioca, o milho, a batata, o arroz, entre outros.

Diversos estudos têm sido realizados utilizando o amido para a formação de embalagens biodegradáveis (KAISANGSRI; KERDCHOECHUEN; LAOHAKUNJIT, 2012, 2014;

LOPEZ-GIL et al., 2015; MATSUDA et al., 2013; MELLO; MALI, 2014; POLAT et al., 2013; USLU; POLAT, 2012; VERCELHEZE et al., 2012).

O Brasil, por ser um grande produtor de mandioca, sendo essa cultivada em todos os estados brasileiros, apresenta a vantagem de obter tal matéria-prima a baixo custo. Por esse motivo, a obtenção de embalagens feitas a partir de amido de mandioca em escala industrial consiste em uma alternativa interessante, tanto do ponto de vista ambiental como do econômico.

Entretanto, embalagens feitas exclusivamente de amido apresentam propriedades mecânicas inferiores às dos polímeros sintéticos e alta permeabilidade ao vapor de água (MELLO; MALI, 2014). Vários estudos vêm sendo realizados com intuito de superar tais problemas. Além do uso de plastificantes, usados para melhorar a flexibilidade das bandejas, a incorporação de alguns aditivos, como CaCO_3 e alguns sais, foram investigados afim de melhorar a estrutura das embalagens e a sua resistência mecânica. A incorporação de fibras constitui outra alternativa para viabilizar o uso deste biopolímero em embalagens para substituição do poliestireno expandido, uma vez que atuarão como um reforço ao material e diminuirão a sua permeabilidade ao vapor d'água. Como ambos os componentes são biodegradáveis, o produto final resultante será, portanto, completamente biodegradável (LOPEZ-GIL et al., 2015; MELLO; MALI, 2014; POLAT et al., 2013).

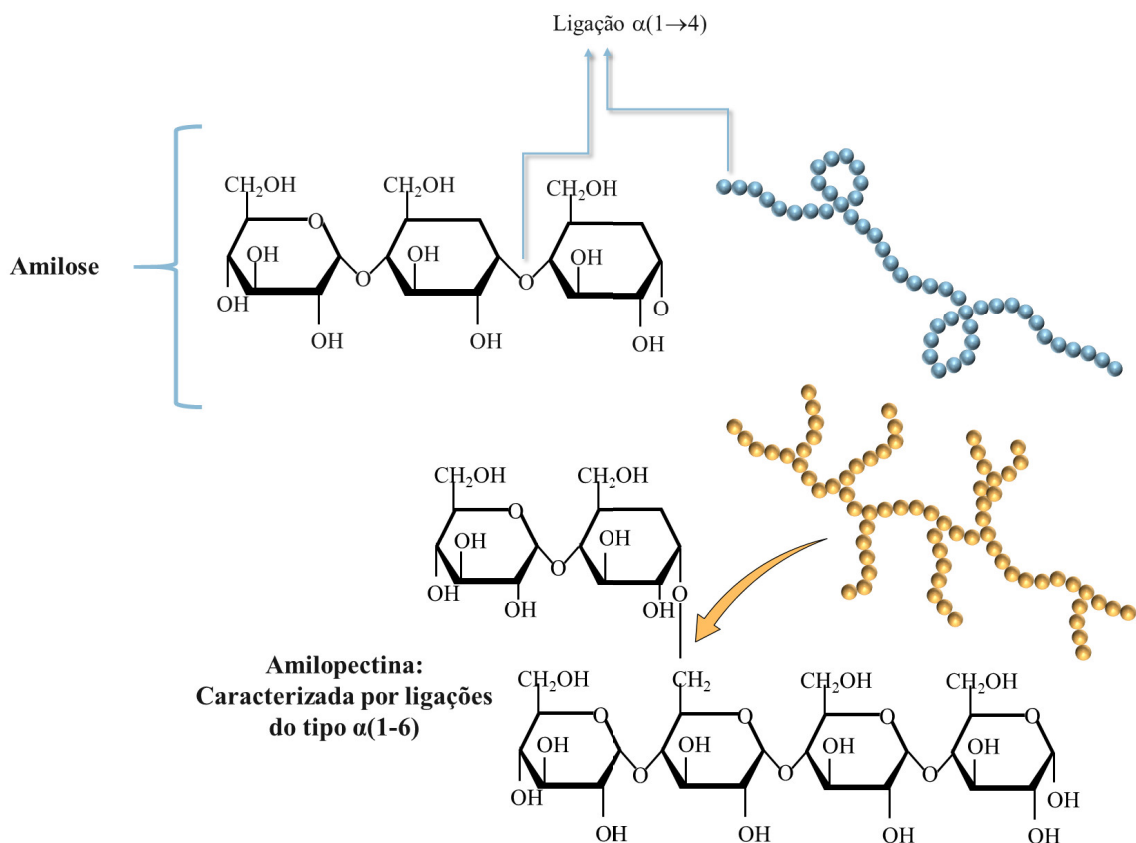
3.3.1 Amido

O amido, segunda maior biomassa na terra, é um polímero natural, abundante, barato, disponível, renovável e biodegradável (LIU et al., 2017). Constitui o principal reservatório de energia de espécies botânicas, sendo a fonte de energia mais importante na dieta de humanos e animais (DOI et al., 2002).

Estruturalmente, o amido é um homopolissacarídeo composto por dois componentes principais, demonstrados na Figura 6: amilose e amilopectina, que variam em proporção dependendo da variedade botânica. Níveis entre 15% e 25% de amilose são típicos na maioria dos grãos, com exceção de alguns cereais denominados cerosos (*waxy*), como milho, arroz e cevada, que são virtualmente livres de amilose. A amilose é um polímero essencialmente linear com unidades de α -D-glicopirranose unidas por ligações do tipo α -1,4 (WITCZAK et al., 2016). O peso molecular da amilose é de aproximadamente $1 \times 10^6 \text{ g. mol}^{-1}$, e a molécula exibe um grau de polimerização de 250-1000 unidades de d-glicose (DENARDIN; SILVA, 2009). Já a amilopectina é uma molécula altamente ramificada, que apresenta moléculas unidas por

ligações α (1-4) em cadeia contínua, e ligações α (1-6), formando ramificações, conforme mostrado na Figura 1.6. A amilopectina é uma das maiores moléculas encontradas na natureza, com um peso molecular na ordem de 1×10^7 a 1×10^9 g.mol⁻¹ e um grau de polimerização (DP) de 5000-50.000 unidades de d-glicose (VANIER et al., 2017).

Figura 1.6 - Estrutura do amido.



O amido se encontra na forma de grânulos presentes em sementes, raízes e tubérculos, bem como em caules, folhas, frutas e até mesmo pólen. Eles diferem em tamanho (0,1-200 μ m) e forma (esferas, elipsoides, polígonos, plaquetas e túbulos irregulares) dependendo principalmente da origem botânica (NAGULESWARAN et al., 2014).

Os grânulos de amido são descritos como semicristalinos ou parcialmente cristalinos, uma vez que contêm regiões cristalinas e amorfas, o que afeta significativamente suas propriedades (WITCZAK et al., 2016). As regiões cristalinas correspondem principalmente as cadeias de amilopectina embaladas em uma rede cristalina, enquanto as regiões amorfas contêm

pontos de ramificação de amilopectina com moléculas de amilose e amilopectina em conformação desordenada (NAGULESWARAN et al., 2014).

O amido é praticamente insolúvel em água fria e na maioria dos solventes orgânicos, devido as ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias de amilopectina e amilose (MATIGNON; TECANTE, 2017). Porém, quando o grão do amido é aquecido, em uma determinada quantidade de água, as ligações mais fracas entre as micelas cristalinas se rompem e formam um fluido viscoelástico formado pelo intumescimento dos grânulos de amilose e amilopectina. Esse processo é conhecido como gelatinização, e inclui, além da solubilização, o inchaço granular, fusão cristalina nativa e a perda de birrefringência (ISOTTON et al., 2015). A gelatinização é um processo irreversível e afeta as propriedades do amido, tornando-o, visualmente, numa dispersão transparente, devido a incorporação de água. O intervalo de temperatura de gelatinização é específico para amidos de diferentes fontes, conforme apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Intervalo de temperatura de gelatinização de alguns amidos.

Fonte de amido	Intervalos de temperatura de gelatinização (°C)
Arroz	61 – 77
Batata	56 – 66
Mandioca	58 – 70
Milho	62 – 72
Milho ceroso	63 – 72
Sorgo	68 – 75
Trigo	52 – 63

Fonte: Bobbio e Bobbio (1995).

4. UTILIZAÇÃO DE PLASTIFICANTES EM EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

A produção de embalagens de amido requer a adição de plastificantes, que agirão aumentando a flexibilidade e processabilidade do biopolímero formado, adequando-o aos processamentos convencionais de produção de embalagens comerciais (NGUYEN VU; LUMDUBWONG, 2016). Os plastificantes atuam reduzindo as forças intermoleculares responsáveis pela fragilidade das embalagens de amido, suavizando a rigidez de sua estrutura,

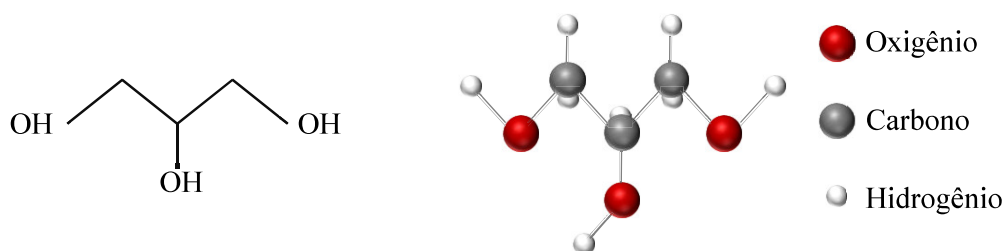
aumentando a mobilidade entre as cadeias poliméricas e melhorando as propriedades da embalagem (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

Os plastificantes comerciais são, de maneira geral, líquidos, inodoros, incolores, insolúveis em água e possuem baixo peso molecular. São caracterizados ainda pela baixa volatilidade e temperatura de transição vítrea (T_g), sendo frequentemente utilizados para aumentar a processabilidade e a flexibilidade ou diminuir a dureza de materiais poliméricos através da redução do módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young (MATHEW; DUFRESNE, 2002; VAN DER BURGT; VANDER WOUDE; JANSSEN, 1996).

Os plastificantes mais utilizados em embalagens de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol. Esses materiais possuem baixo peso molecular, o que favorece a interação com as cadeias de amido, enfraquecendo as ligações de hidrogênio e aumentando o espaço molecular entre elas (MALLAKPOUR; RASHIDIMOGHADAM, 2018). Eles previnem a quebra das embalagens durante o manuseio e armazenamento, contudo afetam as propriedades de permeabilidade à gases, vapores e solutos, bem como as características de sorção (GALDEANO et al., 2009; MALI et al., 2005).

O glicerol (FIG. 1.7) é uma molécula hidrofílica orgânica pequena composta por três grupos hidroxilas, que interagem facilmente com as cadeias do amido. Tem como nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol, enquanto o termo glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém, normalmente, quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol (ARAÚJO; LIMA; LIMA, 2011).

Figura 1.7 - Estrutura do glicerol.



O glicerol possui ponto de ebulição de 290 °C e baixo peso molecular (92 g/mol) (IVANO, 2013). A presença de três grupos hidroxila na estrutura do glicerol explica sua natureza higroscópica e solubilidade em água (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011).

5. VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

O aumento do consumo de insumos e da geração de resíduos surgiram como consequências dos expressivos avanços das atividades do agronegócio. A partir da década de 1980 houve um agravamento de problemas ambientais globais, como a destruição da camada de ozônio, o efeito estufa e o comprometimento da biodiversidade, além dos impactos locais provenientes da geração de resíduos líquidos e sólidos. Esses problemas demandaram a rediscussão do modelo de desenvolvimento que se mostrava limitados por seus efeitos sobre a sustentabilidade (ROSA et al., 2011).

A geração de materiais secundários no agronegócio os quais, até pouco tempo atrás, eram denominados de resíduos (produtos sem mercado definido), está associada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, gerados ao longo da cadeia, não possuem valor econômico evidente. O uso dessa terminologia traz sempre alguma conotação negativa a esses materiais, passando a ideia de inferioridade ou mesmo a interpretação de inutilidade (BARIERI, 2009). No entanto, vários estudos têm demonstrado que estes produtos secundários podem ser usados como matéria-prima para extração e interconversão em outros itens de valor agregado. Nesse sentido, atualmente os conceitos de subprodutos (produtos com menos importância em relação ao faturamento) e coprodutos tem ganhado força no cenário científico, uma vez que possuem importância industrial e comercial, tendo o último citado importância equivalente ao produto principal pretendido no processamento (RETORE, 2009). Assim, a terminologia “subproduto” será utilizada no presente trabalho para designar os materiais secundários gerados no processo de industrialização de produtos agrícolas.

Em alguns países, os subprodutos agroindustriais podem representar aproximadamente 90% do total de desperdício gerado anualmente em todas as indústrias (MBULIGWE; KASEVA, 2006). O descarte apropriado desses subprodutos é, muitas vezes, um procedimento complicado, se tornando a causa de vários problemas ambientais, além de implicar em perda de nutrientes e biomassa (LAUFENBERG; KUNS; NYSTROEM, 2003).

Considerando-se que o Brasil possui uma produção agroindustrial, que se destaca no cenário mundial, tem-se um ambiente favorável para o avanço da produção de materiais poliméricos biodegradáveis a partir de resíduos de biomassa como fonte renovável de matéria-prima. Esses materiais incluem o amido, as resinas naturais, as fibras de banana, coco, entre outros, como por exemplo o bagaço de cana-de-açúcar, o bagaço de laranja, o bagaço de malte

e a palha de milho, subprodutos da agroindústria ainda pouco usados para essa finalidade. O uso racional desses subprodutos agroindustriais pode minimizar a poluição do meio ambiente, agregar valor ao produto e reduzir os custos de industrialização, aumentando assim a sustentabilidade da cadeia produtiva (FELIPE et al., 2006).

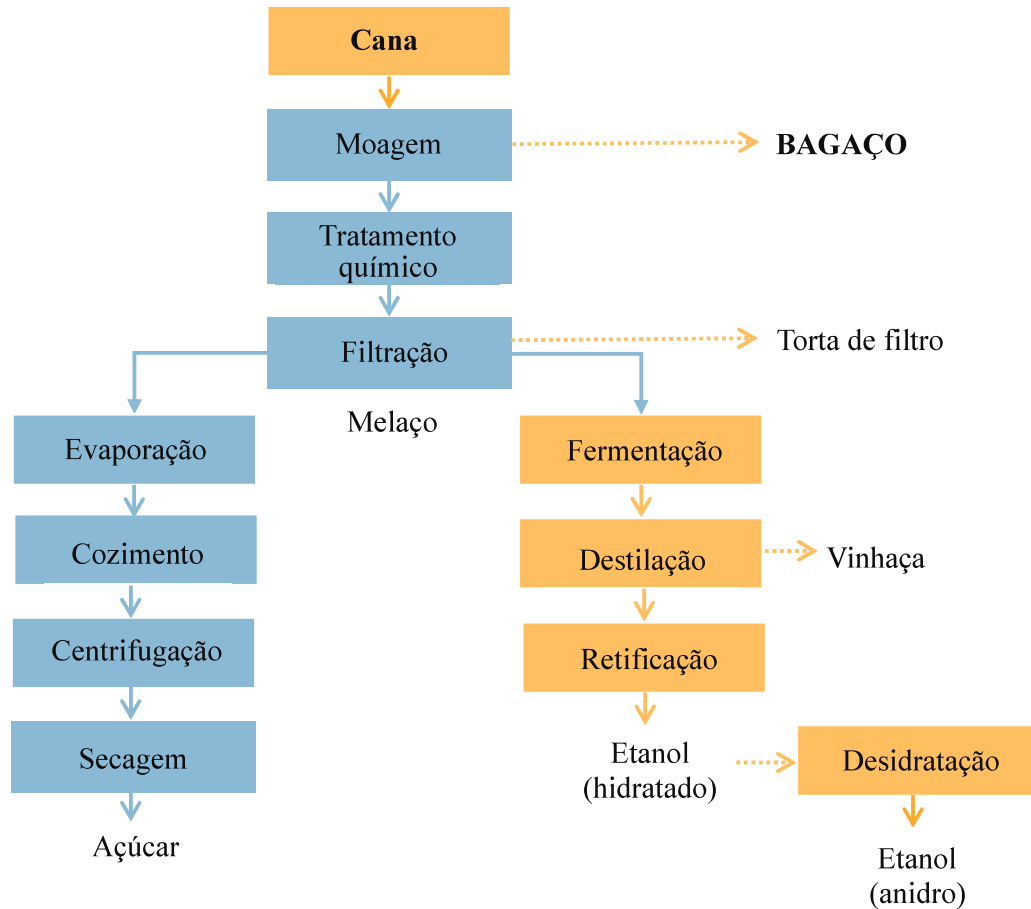
5.1 Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar corresponde a uma das principais culturas do mundo, com produção anual de cerca de 1,7 bilhão de toneladas (CHANDEL et al., 2012), sendo cultivada em mais de 100 países, e representando uma importante fonte de mão de obra no meio rural nesses países (ANDRADE; COLODETTE, 2014). Entre os países que produzem cana-de-açúcar, o Brasil ocupa atualmente o primeiro lugar com produção anual em 2014/2015 de 659 milhões de toneladas e em 2015/2016 de 654 milhões de toneladas (BRASIL, 2016).

O sistema agroindustrial da cana-de-açúcar corresponde a um dos mais tradicionais do Brasil, sendo influenciado desde o período da colonização e atingindo, durante a proclamação da república, o terceiro lugar nas exportações brasileiras, atrás apenas do café e da borracha (GOES; MARRA; SILVA, 2008). Entretanto, o setor também é conhecido pela grande geração de resíduos, como leveduras, vinhaça, torta de filtro, ponta de cana e bagaço de cana, sendo este último, quantitativamente, o mais importante (GABOV; HEMMING; FARDIM, 2017).

O bagaço de cana corresponde ao resíduo sólido remanescente da trituração da cana-de-açúcar (FIG. 1.8) para obtenção do seu sumo, e pode ser considerado como o maior resíduo da agroindústria brasileira. A produção de açúcar e etanol no Brasil gera enormes quantidades de bagaço. Durante a safra 2010/2011, mais de 625 milhões de toneladas de cana-de-açúcar foram esmagadas gerando cerca de 208 milhões de toneladas de bagaço de cana (ROCHA et al., 2011).

Figura 1.8 - Fluxograma da produção de açúcar e etanol de cana.

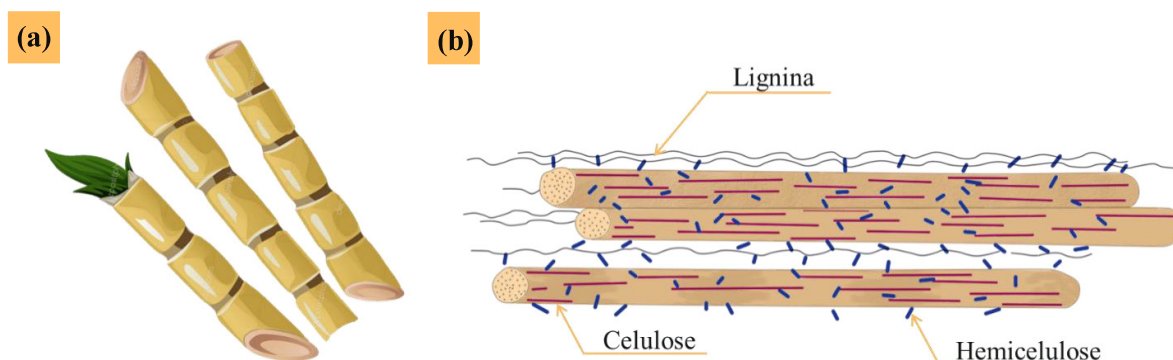


Fonte: Adaptado de Matos (2014).

Segundo Clauser et al. (2016), para cada tonelada de cana-de-açúcar processada, são gerados cerca de 140 kg de palha e 140 kg de bagaço em base seca, e entre 60 e 90% deste subproduto são utilizados pela própria indústria sucroalcooleira como combustível para geração de energia e calor. Entretanto, existe ainda um excedente que gera problemas ambientais e de estocagem (SUN et al., 2004).

O bagaço de cana é uma biomassa lignocelulósica, composta basicamente pela parede das células que antes constituíam o caule da planta íntegra (FIG. 1.9a). O bagaço de cana-de-açúcar é composto essencialmente por três macromoléculas: celulose (40-45%), lignina (20-25%) e hemicelulose (25-30%), juntamente com pequenas quantidades de compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos, como pectinas, carboidratos simples, terpenos, alcaloides, saponinas, polifenóis, gomas, resinas, gorduras e graxas, entre outros extrativos (ANDRADE; COLODETTE, 2014; CLAUSER et al., 2016. MOSIER, 2005).

Figura 1.9 - Desenho esquemático da cana-de-açúcar íntegra (a) e da composição da fibra de seu bagaço (b).



A celulose, apresentada na composição da fibra do bagaço de cana (FIG. 1.9b) é o componente mais abundante das paredes celulares das plantas, seguido pela hemicelulose, o segundo constituinte mais abundante da biomassa lignocelulósica e que une as fibras celulósicas em microfibrilas e as interliga com a lignina. Por fim, a lignina pode ser considerada como o agente ligante celular, formada por uma estrutura complexa com redes tridimensionais, conferindo às plantas maior resistência mecânica. Além disso, a lignina confere aos tecidos vegetais impermeabilidade, rigidez e resistência contra microrganismos patogênicos.

O bagaço proveniente do sistema agroindustrial da cana-de-açúcar vem sendo aplicado como material alternativo em diversos campos, como o de cogeração de energia, produção de compósitos, construção civil, substrato para mudas, além do uso na dieta animal (ANDRADE et al., 2017; MONTEIRO et al., 2016).

Diversas pesquisas têm sido realizadas, no campo científico, buscando alternativas de utilização deste subproduto através do desenvolvimento de novos produtos, como o polímero polihidroxibutirato (PHB). O impulso para este estudo ocorreu no início da década de 90, quando teve início o projeto "Produção de plásticos biodegradáveis a partir de cana-de-açúcar, por via biotecnológica", desenvolvido em cooperação pelo Laboratório de Biotecnologia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, o Centro de Tecnologia da Copersucar e o Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo, utilizando recursos do Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico da Financiadora de Estudos e Projetos (SILVA et al., 2007). Tal polímero pode ser obtido, de maneira intracelular, por meio da ação de bactérias que utilizam como substrato o bagaço de cana-de-

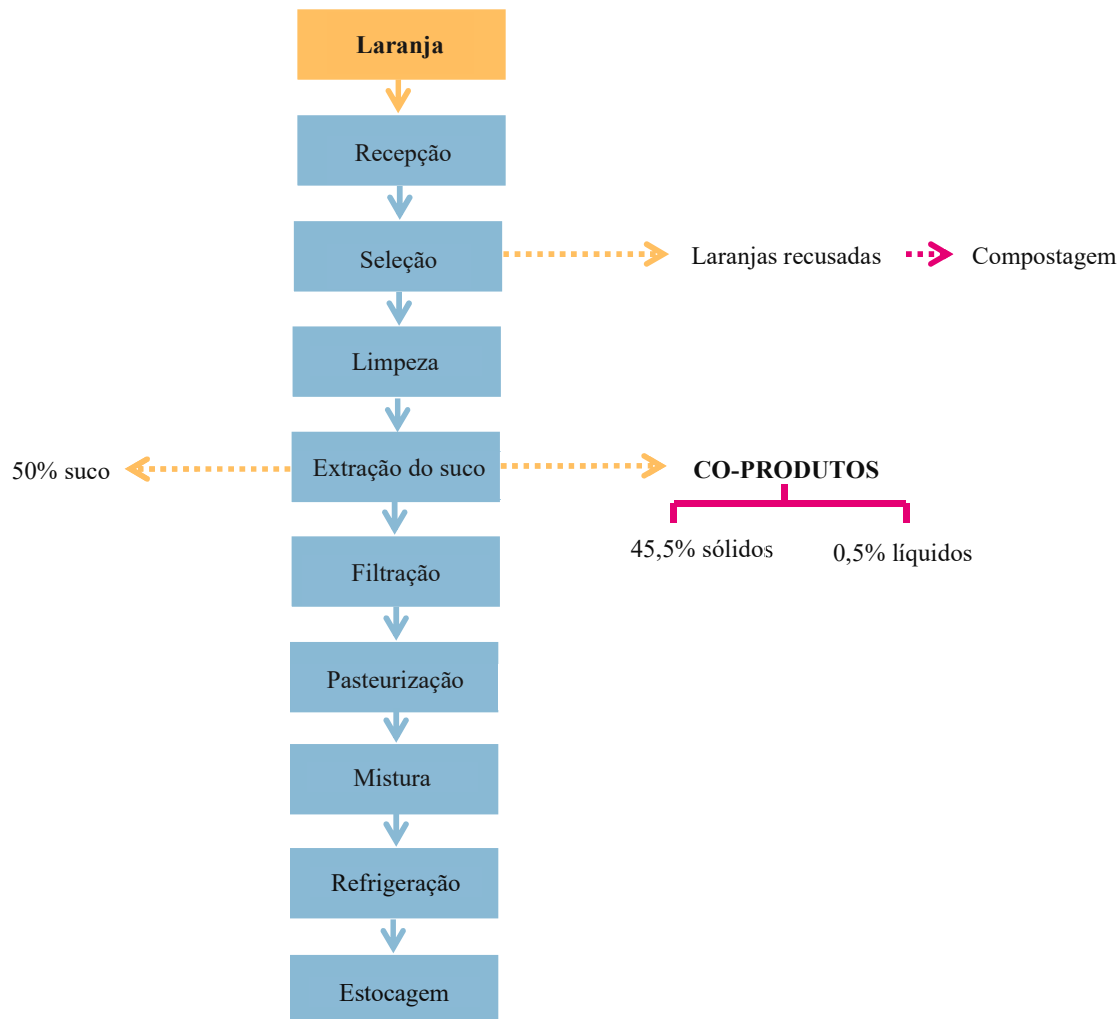
açúcar O PHB pode ser usado na fabricação de vasos, colheres e sacolas plásticas, entre outros objetos (TELLES; SARAN; UNÊDA-TREVISOLLI, 2011).

5.2 Bagaço da laranja

O sistema agroindustrial da laranja possui grande importância para a economia brasileira, sendo atualmente um dos setores do agronegócio brasileiro voltado para exportação mais competitivo (TAVARES, 2006). A laranja representa aproximadamente 49% da produção brasileira de frutas, sendo o Brasil produtor de cerca 53% da produção mundial de suco de laranja e responsável por 80% do comércio internacional desse produto. Em 2016, a produção de laranja foi de cerca de 16 milhões de toneladas, sendo concentrada no estado de São Paulo, tendo esse produzido mais de 70% do total (IBGE, 2017).

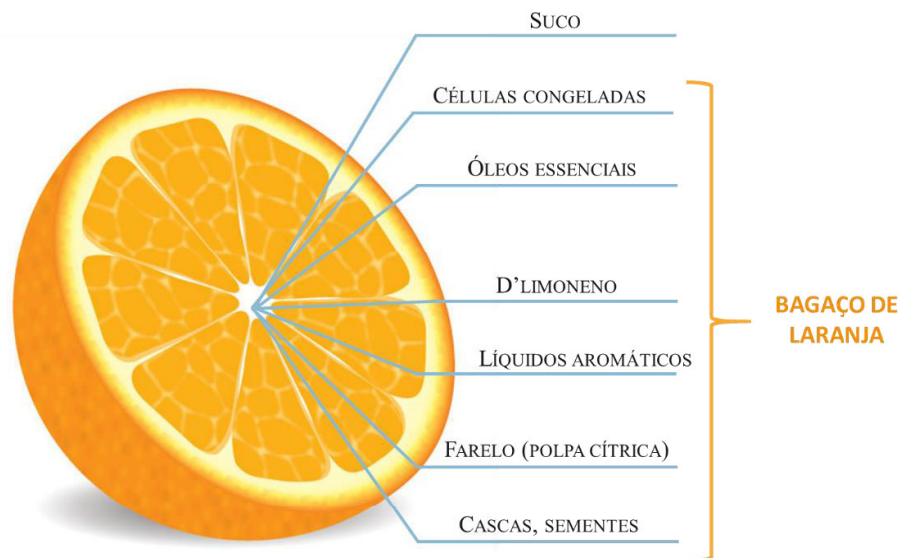
Apesar do suco ser o principal produto da laranja, vários subprodutos com valor comercial são obtidos durante o seu processo de fabricação, como mostra a Figura 1.10. Um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias processadoras de suco de laranja é o grande volume de resíduos produzidos diariamente, que equivalem a 50% do peso da fruta e tem uma umidade aproximada de 82% (KADERIDES; GOULA, 2017). Os sólidos, constituídos pelas cascas, sementes e polpas, são na grande maioria dos casos utilizados como componentes de ração animal, húmus, farelo de polpa cítrica, adsorvente e silagem (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012). Esse enorme volume de resíduos é, muitas vezes, queimado, ou utilizado como matéria-prima para alimentação animal (MARTÍN et al., 2010).

Figura 1.10 - Fluxograma do processamento do suco de laranja.



Devido à grande quantidade de resíduos de laranja gerados nas regiões produtoras e processadoras da fruta, diversos trabalhos têm buscado propor alternativas para o aproveitamento do bagaço obtido no processamento de suco de laranja (FIG. 1.11), visando à agregação de valor comercial a tais resíduos e a minimização do impacto ambiental causado pelo acúmulo destes no ambiente (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012).

Figura 1.11 - Principais produtos da extração do suco de laranja.

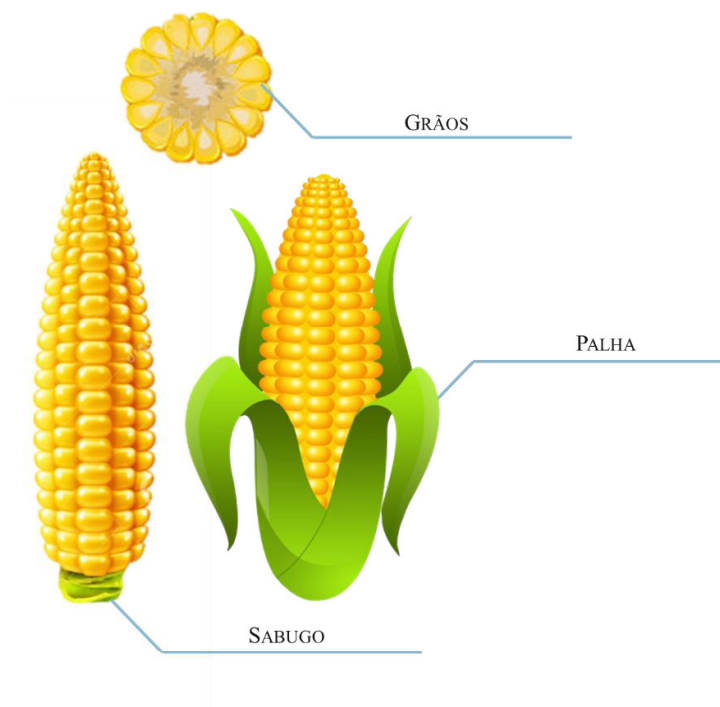


5.3 Palha de milho

O milho é uma das culturas mais importantes produzidas mundialmente, sendo o cereal mais produzido no Brasil, com cerca de 63.350.460 toneladas de grãos produzidos, em uma área de aproximadamente 15,1 hectares (IBGE, 2017).

Além de ser fonte principal para produção de amido, o milho também é matéria-prima de outros produtos, como óleo, etanol e açúcar. Entretanto, algumas partes da planta não possuem um uso direto. O sabugo (FIG. 1.12), que é a parte central da espiga na qual os grãos estão presos, é gerado após ser debulhado o milho. Para cada 100 kg de espigas de milho, aproximadamente 18 kg (70% base úmida), são formados pelo sabugo (AGUIAR, 2010). Assim como o sabugo, a palha também se torna um resíduo excedente e sem utilização definida, sendo na maioria das vezes simplesmente descartada (YANG et al., 2017).

Figura 1.12 - Estrutura espiga de milho.



A palha de milho, cujo rendimento anual é de cerca de 45 milhões de toneladas em todo o mundo, pode ser também queimada nas áreas rurais, descartada ou utilizada como cobertura em solo após a colheita mecanizada, o que, em excesso, tem causado sérios problemas de pragas que proliferam em ambientes úmidos e protegidos (CHANG et al., 2010; REDDY et al., 2013). Sua composição consiste em 38,2% de celulose, 44,5% de hemicelulose, 6,6% de lignina, 1,9% de proteína, 2,8% de cinzas, sendo o restante materiais indeterminados (YANG et al., 2017).

É crescente o número de pesquisas com o objetivo de reaproveitar este material, agregando-lhe valor e renda. Subprodutos como a palha de milho são uma alternativa interessante em pesquisas objetivando produção de embalagens, uma vez que constituem uma fonte renovável, de baixo custo, e fonte de fibras de celulose naturais abundantes e biodegradáveis (REDDY; YANG, 2005).

5.4 Bagaço de malte

A cevada, cereal empregado como matéria-prima para produção de produtos maltados, farinha ou flocos para a panificação, formulação de produtos dietéticos, alimentação animal e de sucedâneos de café, é um dos cereais mais importantes mundialmente, ficando atrás apenas do trigo, milho e arroz (AL-ATTABI et al., 2017). No Brasil, cuja principal finalidade da cevada

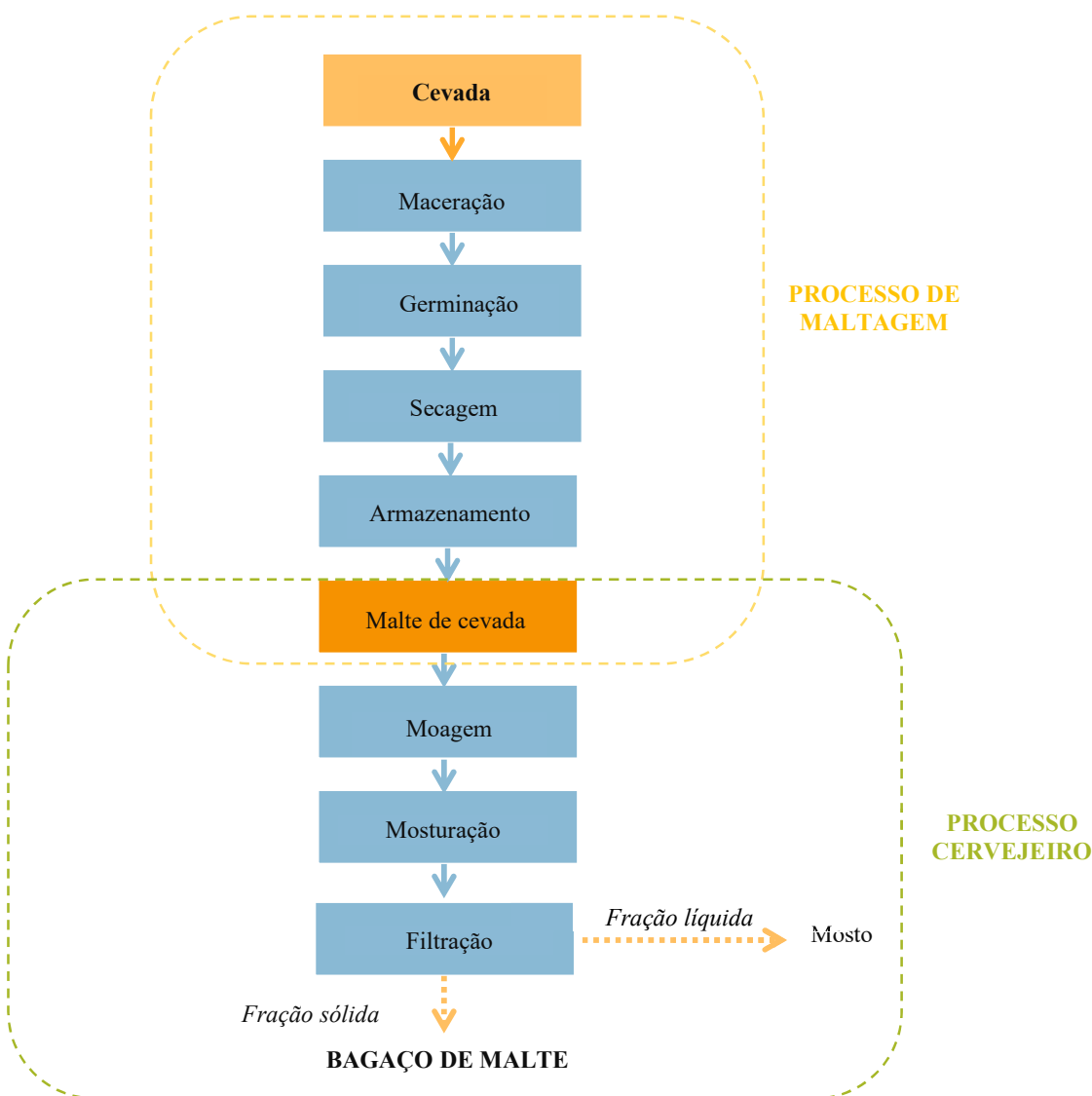
é a maltagem para fabricação de cerveja, a produção anual foi 535 mil toneladas em 2013 (DE MORI; MINELLA, 2012).

Proveniente da cevada (*Hordeum sativum*) e de outros cereais, o malte é definido como o produto resultante da germinação e posterior dessecação desses grãos, sob condições controladas e pré-determinadas. O produto é designado simplesmente “malte” quando obtido da cevada, quando obtido de outro cereal, recebe a designação de “malte” seguido do nome do cereal de origem (ANVISA, 1978).

Nas cervejarias, o malte de cevada é moído e em seguida submetido a um processo de mosturação, onde os grãos moídos da cevada malteada são misturados com água e a mistura obtida é aquecida em vários níveis de temperatura. A fração líquida, denominada mosto, é separada por filtração para posterior utilização na produção de cerveja.

A fração sólida obtida é composta pelo bagaço do malte de cevada (IVANO, 2013). A Figura 1.13, é uma representação esquemática do processo de obtenção do bagaço de malte a partir da cevada natural obtida nos campos.

Figura 1.13 - Representação esquemática do processo de obtenção do bagaço de malte a partir de cevada.



O bagaço de malte é considerado um material lignocelulósico, contendo cerca de 17% de celulose, 28% polissacarídeos não-celulósicos, principalmente arabinosilanos, e 28% de lignina (MUSSATO et al., 2006). Esse material também é rico em proteínas insolúveis e fibras provenientes dos resíduos da parede celular da casca da cevada, que representam cerca de 25 e 65% de sua composição, respectivamente (DEBIAGI et al., 2013).

Segundo Santos e Ribeiro (2012) são gerados de 14 a 20 kg de bagaço de malte a cada 100 litros de cerveja produzidas. Considerando que a produção de cerveja no Brasil no ano de 2015 foi de 14 bilhões de litros, é possível estimar a geração de 2,8 milhões de toneladas de bagaço de malte nesse mesmo ano (SALLES, 2015). De acordo com a Organização das Nações

Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a produção mundial anual deste subproduto é de aproximadamente 15,4 milhões de toneladas.

A destinação do

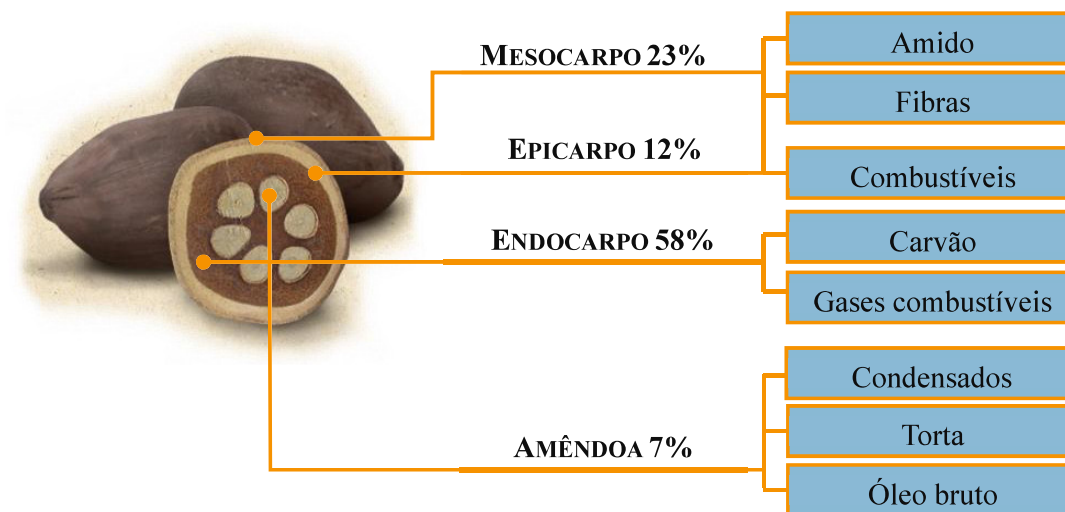
bagaço de malte varia de acordo com a região, podendo ser utilizado na alimentação animal ou humana, na produção de energia (carvão vegetal, biogás e combustão direta), produção de papel, adsorventes, incorporação em materiais de construção bem como para outros empregos menos usuais, como a hidrólise para obtenção de xilo-oligossacarídeos, xilitol e meios de cultura rico em pentoses e emprego em processos biotecnológicos, como substrato para o crescimento de fungos e produção de enzimas (BATISTA, 2014).

5.5 Babaçu (*Orbignya phalerata*)

O babaçu (*Orbignya phalerata*) é uma palmeira nativa dos estados do norte e nordeste do Brasil, sendo o estado de Minas Gerais, na região Sudeste, o único fora das regiões citadas que possui área expressiva coberta com babaçu (SOUZA et al., 2011). Sua exploração é uma atividade bem estabelecida e antiga no Brasil, sendo considerada pelo governo federal brasileiro, na década de 70, juntamente com a cana e mandioca, como possíveis fontes de energia para substituir o petróleo importado (TEIXEIRA, 2008).

O fruto da palmeira de babaçu apresenta forma elipsoidal e é dividido em epicarpo (11-13%), mesocarpo (20-23%), endocarpo (57-63%) e amêndoa (7-9%) (VINHAL et al., 2014), conforme mostrado na Figura 1.14.

Figura 1.14 - Composição e avaliação proporcional do fruto do babaçu e seus produtos.



O óleo proveniente da semente é o principal produto obtido a partir do fruto do babaçu, possuindo diversas aplicações na indústria de cosméticos, biocombustíveis e alimentos (DA RÓS et al., 2014). O mesocarpo do babaçu é um subproduto da extração do óleo de babaçu, gerado durante a separação da amêndoa do babaçu. Após o processo de secagem e moagem, o mesocarpo do babaçu dá origem à farinha, produto amplamente comercializado no estado do Maranhão, e que contém aproximadamente 60% de amido. Apesar do uso tradicional de farinha de mesocarpo do babaçu, as propriedades deste amido permanece pouco explorado (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016).

O mesocarpo do babaçu, quando não descartado, é geralmente transformado em farinha e usado como alimento para animais. Maniglia e Tapia-Blácido (2016) demonstraram que a farinha de mesocarpo de babaçu exibe atividade antioxidante devido à presença de compostos fenólicos. A atividade antioxidante é uma característica desejável em materiais usados como coberturas em produtos sensíveis à oxidação, à exemplo de frutas, carnes e queijos.

6. CONCLUSÕES

Os estudos apresentados nesta revisão bibliográfica, envolvendo bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja mostram que tais materiais são promissores para a produção de embalagens biodegradáveis podendo possivelmente proporcionar ao compósito obtido melhores características estruturais e mecânicas, além de terem caráter renovável e biodegradável. O mesocarpo de babaçu também citado, corresponde à uma fonte inédita para produção de coberturas, com potencial de contribuir para o aumento da vida de prateleira de frutas típicas do Cerrado brasileiro e consequente, expansão da região de distribuição desses produtos. Porém, ainda precisa ser elucidado o emprego dessas matérias-primas alternativas quanto aos aspectos relacionados à cadeia produtiva, às propriedades físicas, química e mecânicas e à durabilidade dos produtos obtidos. Nesse sentido, a presente pesquisa teve como objetivo reaproveitar e explorar o potencial dos subprodutos gerados pela agroindústria brasileira visando obter compósitos com menor impacto ambiental que possam ser empregados na produção de embalagens biodegradáveis. Para tal, bandejas e filmes foram produzidos e caracterizados, e a aplicação de coberturas comestíveis na manutenção da qualidade de frutos do Cerrado avaliada. Nos próximos capítulos serão apresentados o processo

de formulação desses compósitos, aspectos relacionados à composição físico-química, à resistência mecânica, à biodegradabilidade e seus efeitos quando aplicados em produtos frescos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST, Associação Brasileira da Indústria do Plástico (2016). Perfil 2016 – Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2017/Perfil_2016_Abiplast_web.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2018.

ABIPLAST, Indústria Brasileira De Transformação De Material Plástico. Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Plástico Perfil 2014. p. 37, 2014.

ABRAPEX. **Mercado de EPS**. Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br/04Producao.html>>. Acesso em: 21 nov. 2017.

ABRE, Associação Brasileira de Embalagens. (2014). Estudo macroeconômico da embalagem. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/dadosde-mercado/>>. Acesso em 8 de novembro de 2017

ABRE, Associação Brasileira de Embalagens. **Uma linguagem global para embalagem e sustentabilidade**. 1ª ed. São Paulo: Comitê de Meio Ambiente e Sustentabilidade da ABRE, 2011.

ABRE, A. B. DE E. **Desempenho da indústria de embalagem no Brasil: retrospecto de 2015 e perspectivas para 2016 | ABRE – Associação Brasileira de Embalagem**. Disponível em: <<http://www.abre.org.br/noticias/desempenho-da-industria-de-embalagem-no-brasil-retrospecto-de-2015-e-perspectivas-para-2016/>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

AGUIAR, C. M. D. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo *Aspergillus niger***. 2010. 118 f. Tese (Mestrado) - Centro de Engenharias de Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

AL-ATTABI, Z. H.; Merghani, T. M.; Ali, A.; Rahman, M. S. Effect of barley flour addition on the physico-chemical properties of dough and structure of bread. **Journal of Cereal Science**, v. 75, p. 61–68, 2017.

ALI, A.; XIE, F.; YU, L.; LIU, H.; MENG, L.; KHALID, S.; CHEN, L. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by polysaccharide-based crystals. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 122–128, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL - ASTM - ASTM 882-10: standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West Conshohocken: ASTM. 2010.

ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 449-458, 2012.

ANDRADE, L. P.; CRESPI, E.; OLIVEIRA, N.; CAMPOS, R. C.; TEODORI, J. C.; GALVÃO, C. M. A.; MACIEL FILHO, R. Influence of sugarcane bagasse variability on sugar recovery for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 75–81, 2017.

ANDRADE, M. F.; COLODETTE, J. L. Dissolving pulp production from sugar cane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 58–64, 2014.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº12, de 1978. D.O. de 24/07/1978

ARSHAD, M.; HUANG, L.; ULLAH, A. Lipid-derived monomer and corresponding bio-based nanocomposites. **Polymer International**, v. 65, p. 653–660, 2016.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 3, p. 111–122, 2004.

AVÉROUS, L.; POLLET, E. Biodegradable Polymers. In: AVÉROUS, L.; POLLET, E. (Eds.). **Green Energy and Technology**. London: Springer, 2012. p. 13–39.

BARBIERI, J. C.; CAJAZEIRA, J. E. R. **Responsabilidade social empresarial e empresa sustentável: da teoria à prática**. São Paulo: Saraiva, 2009.

BATISTA, M. C. T. **Produção de dextranases a partir de bagaço de malte: caracterização e avaliação do potencial de aplicação em indústria sucroalcooleira**. 2014. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306–319, 2011.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. 2ª edição ed. São Paulo: Livraria Vallela, 1995.

BORNEO, R.; ALBA, N.; AGUIRRE, A. New films based on triticale flour: Properties and effects of storage time. **Journal of Cereal Science**, v. 68, p. 82–87, 2016.

BRASIL. Safra 2015/2016 de cana-de-açúcar deve crescer 3,2%. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/08/safra-2015-2016-de-cana-de-acucar-deve-crescer-3-2>> Acesso em 12 dezembro 2017.

BRASKEN. **Tetra Pak e Braskem assinam acordo para uso de plástico verde em embalagens cartonadas**. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/Tetra-Pak-e-Braskem-assinam-acordo-para-uso-de-plastico-verde-em-embalagens-cartonadas>>. Acesso em: 21 nov. 2017.

BRODIN, M.; VALLEJOS, M. OPEDAL, M. T.; AREA, M. C.; CHINGA-CARRASCO, G. Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics - a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 646–664, 2017.

CASTRO, A. G.; POUZADA, S. A. **Embalagens para a indústria alimentar**. 1ª ed. São Paulo: Instituto Piaget, 2003.

CHANDEL, A. K.; SILVA, S. S.; CARVALHO, W.; SINGH, O. V. Sugarcane bagasse and leaves: Foreseeable biomass of biofuel and bio-products. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, p. 11–20, 2012.

CHANG, P. R.; Jian E.; ZHENG, P.; YU, J.; MA, X.. Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 301–305, 2010.

CHINAGLIA, S.; TOSIN, M.; DEGLI-INNOCENTI, F. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, n. December 2017, p. 237–244, 2018.

CLAUSER, N. M.; GUTIÉRREZ, S.; AREA, A. M.; FELISSIA, F. E.; VALLEJOS, M. E. Small-sized biorefineries as strategy to add value to sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 107, p. 137–146, 2016.

COCA-COLA. **Great Things Come in Innovative Packaging: An Introduction to**

PlantBottle™ Packaging. Disponível em: <<http://www.coca-colacompany.com/stories/great-things-come-in-innovative-packaging-an-introduction-to-plantbottle-packaging>>. Acesso em: 21 nov. 2017.

CRUZ, T. T. **Uso da avaliação do ciclo de vida para a determinação da redução de emissões de gases do efeito estufa e do consumo de energia associados à reciclagem de EPS.** 102 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

CRUZ-TIRADO, J. P.; SICHE, R.; CABANILLAS, A.; DÍAZ-SÁNCHEZ, L.; VEJARANO, R.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Properties of baked foams from oca (*Oxalis tuberosa*) starch reinforced with sugarcane bagasse and asparagus peel fiber. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 178–185, 2017.

DANTAS, R. L.; LIMA, C. A. P. **Considerações sobre a qualidade de embalagens.** Paraíba: 2007

DA RÓS, P. C. M.; SILVA, W. C.; GRABAUSKAS, D.; PEREZ, V. H.; DE CASTRO, H. F. Biodiesel from babassu oil: Characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 313–320, 2014

DAS, P.; TIWARI, P. Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 128, , p. 69–77, 2018.

DEBIAGI, F.; IVANO, L. R. P. F. M.; DO NASCIMENTO, P. H. A.; MALI, S. Embalagens biodegradáveis de amido reforçadas com fibras lignocelulósicas provenientes de resíduos agroindustriais. **BBR - Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 2, p. 57-67, 2013.

DEHGHANI, S.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. **Food Chemistry**, v. 240, p. 505–513, 2018.

DE MORI, C.; MINELLA, E. **Aspectos economicos e conjunturais da cultura da cevada.** Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2012. 28 p. html. (Embrapa Trigo. Documentos Online, 139). Disponível em:<http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do139.htm>.

DE OLIVEIRA NETO, G. C.; GODINHO FILHO, M.; GANGA, G. M. D.; VENDRAMETTO, O. Princípios e ferramentas da produção mais limpa: um estudo exploratório em empresas Brasileiras. **Gestão e Produção**, v. 22, p. 326–344, 2015.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 945–954, 2009.

DIAS, A. B. MULLER, C. M. O. LAROTONDA, F. D. S. LAURINDO, J. B. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, p. 213–219, 2010.

DOI, S.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J.; MILKOWSKI, K. New materials based on renewable resources : chemically modified expanded corn starches as catalysts for liquid phase organic reactions. **ChemComm**, p. 2632–2633, 2002.

DRUZIAN, J. I. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, n. April, p. 382–391, 2015.

FERRÁNDIZ-MAS, V.; GARCÍA-ALCOCEL, E. Durability of expanded polystyrene mortars. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 175–182, 2013.

FELIPE, É. M. DE F.; COSTA, J. M. C. DA C.; MAIA, G. A.; HERNANDEZ, F. F. H. Avaliação Da Qualidade De Parâmetros Minerais De Pós-Alimentícios Obtidos De Casca De Manga E Maracujá. **Alim. Nutr., Araraquara**, v. 17, p. 79–83, 2006.

GABOV, K.; HEMMING, J.; FARDIM, P. Sugarcane bagasse valorization by fractionation using a water-based hydrotropic process. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 495–504, 2017.

GALDEANO, M. C.; MALI, S.; GRASSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; GARCÍA, M. A.; Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 532–538, 2009.

GARAVAND, F.; ROUHI, M.; RAZAVI, S. H.; CACCIOTTI, I.; MOHAMMADI, R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687–707, 2017.

GOES, T.; MARRA, R.; SILVA, G. S. E. Setor sucroalcooleiro no Brasil Situação atual e perspectivas. **Revista da Política Agrícola**, v. 2, p. 39–51, 2008.

GUTIÉRREZ, T. J.; GUZMÁN, R.; MEDINA, J. C.; FAMÁ, L. Effect of beet flour on films made from biological macromolecules: Native and modified plantain flour. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 395–403, 2016.

HASSAN, B. CHATHA, S. A. S.; HUSSAIN, A. I.; ZIA, K. M.; AKHTAR, N. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2017.

HONG, J.; CHEN, Y.; WANG, M.; YE, L.; QI, C.; YUAN, H.; ZHENG, T.; LI, X. Intensification of municipal solid waste disposal in China. **Renewable and Sustainable Energy**, v. 69, p. 168–176, 2017.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. Plastics recycling: challenges and opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, p. 2115–2126, 2009.

IBGE. **Levantamento Sistemático da produção Agrícola: pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil**. 1. ed. Rio de Janeiro: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2017. v. 30.

ISOTTON, F. S.; BERNARDO, G. L.; BALDASSO, C.; ROSA, L. M.; ZENI, M. The plasticizer effect on preparation and properties of etherified corn starches films. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 717–724, 2015.

IVANO, L. R. P. F. M. **Bandejas biodegradáveis à base de amido de mandioca e resíduo fibroso da indústria cervejeira**. 2013. 122 F. Tese (Mestrado). Departamento de Bioquímica e Biotecnologia, Universidade Estadual de Londrina, 2013.

JESUS, L. C. C. **Obtenção e Caracterização de Compósitos de Poliestireno Expandido Pós-consumo Reforçados com Celulose de Bagaço de Cana-de-açúcar**. 2014. 101 f. Tese (Mestrado). Universidade de Brasília, 2014.

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. 1ª ed. São Paulo: Cultura Acadêmica : Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2013.

KADERIDES, K.; GOULA, A. M. Development and characterization of a new encapsulating agent from orange juice by-products. **Food Research International**, v. 100, p. 612–622, 2017.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Biodegradable foam tray from cassava starch blended with natural fiber and chitosan. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 542–546, 2012.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Characterization of cassava starch based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 70–77, 2014.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology**, v. 151, p. 147–155, 2017.

KHANZADI, M.; JAFARI, S. M.; MIRZAEI, H.; CHEGINI, F. K.; MAGHSOUDLOU, Y.; DEHNAD, D. Physical and mechanical properties in biodegradable films of whey protein concentrate-pullulan by application of beeswax. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 24–29, 2015.

LAUFENBERG, G.; KUNS, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations. **Bioresource technology**, v. 87, p. 167–198, 2003.

LIU, G.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; LI, C. Structure, functionality and applications of debranched starch: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 63, p. 70–79, 2017.

LOPEZ-GIL, A.; SILVA-BELLUCCI, F.; VELASCO, D.; ARDANUY, M.; RODRIGUEZ-PERES, M. A. R. Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 194–205, 2015.

LUCHESI, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 109, n. September, p. 619–626, 2017.

MACAGNAN, F. T.; SANTOS, L. R. D.; ROBERTO, B. S.; DE MOURA, F. A.; BIZZANI, M.; DA SILVA, L. P. Biological properties of apple pomace, orange bagasse and passion fruit peel as alternative sources of dietary fibre. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 6, p. 1-6, 2015.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283–289, 2005.

MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design

- approach. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 353–359, 2010.
- MALLAKPOUR, S.; RASHIDIMOGHADAM, S. Application of ultrasonic irradiation as a benign method for production of glycerol plasticized-starch/ascorbic acid functionalized MWCNTs nanocomposites: Investigation of methylene blue adsorption and electrical properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 419–432, 2018.
- MANIGLIA, B. C.; DOMINGOS, J. R.; PAULA, R. L.; TAPIA-BLÁCIO, D. R. Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, p. 269–277, 2014.
- MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47–55, 2016.
- MARTÍN, M. A.; SILES, J. A.; CHICA, A. F.; MARTIN, A. Biomethanization of orange peel waste. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8993–8999, 2010.
- MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 1101–1108, 2002.
- MATIGNON, A.; TECANTE, A. Starch retrogradation: From starch components to cereal products. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 43–52, 2017.
- MATOS, C. R. A. **Cadernos de Educação Ambiental - ETANOL E BIODIESEL**. 2^a ed. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 2014.
- MATSUDA, D. K. M.; VERCEHEZE, A. E. S.; CARVALHO, G. M.; YAMSHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705–711, 2013.
- MBULIGWE, S. E.; KASEVA, M. E. Assessment of industrial solid waste management and resource recovery practices in Tanzania. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 47, p. 260–276, 2006.
- MCKEEN, L. **The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers**. 4th Edition. William Andrew, 468 p., 2018.
- MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

MOHAJERANI, A.; ASHDOWN, M.; ABDIHASHI, L.; NAZEM, M. Expanded polystyrene geofoam in pavement construction. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 438–448, 2017.

MONTEIRO, S. N.; CANDIDO, V. S.; BRAGA, F. O. BOLZAN, L. T.; WEBER, R. P. DRELICH, J. W. Sugarcane bagasse waste in composites for multilayered armor. **European Polymer Journal**, v. 78, p. 173–185, 2016.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers' spent grains: generation, Characteristics and potencias applications. **Journal of Central Science**. v. 4, p. 1-14, 2006.

NAGULESWARAN, S.; VASANTHAN, T.; HOOVER, R.; CHEN, L.; BRESSLER, D. Molecular characterisation of waxy corn and barley starches in different solvent systems as revealed by MALLS. **Food Chemistry**, v. 152, p. 297–299, 2014.

NGUYEN VU, H. P.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 154, p. 112–120, 2016.

NIAOUNAKIS, M. **Biopolymers: Reuse, Recycling, and Disposal**. 1st. ed. Oxford': William Andrew, 2013.

NOGUEIRA, I. B. R. **Estudo da produção de embalagens plásticas e desenvolvimento de testes de qualidade**. 2012. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2012.

ORSUWAN, A.; SOTHORNVIT, R. Development and characterization of banana flour film incorporated with montmorillonite and banana starch nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 235–242 , 2017.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, p. 1-11, 2013.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 154–167, 2017.

PHILP, J. C.; BARTSEV, A.; RITCHIE, R. J.; BAUCHER, M. A.; GUY, K. Bioplastics

science from a policy vantage point. **New Biotechnology**, v. 30, p. 635–646, 2013.
PLASTICS EUROPE. **Plastics – the Facts 2016 An analysis of European plastics production, demand and waste data**. 2017

PLÁSTICOS EM REVISTA. Edição 601/Especial. Disponível em:
<<http://plasticosemrevista.com.br/index.php/component/content/article/123-edicao-601/675-edicao-601-especial>> Acesso em 04 jan. 2017.

PLASTEMART. Polystyrene and EPS market expected to grow at a healthy rate of 5.6% from 2010-2020. Disponível em: <<http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1916&Paper=polystyrene-expandable-polystyrene-eps-market-to-grow-healthy-rate-5.6-percent-from-2010-2020>>. Acesso em: 04 jan. 2018.

POLAT, S.; USLU, M.; AYGUN, A.; CERTEL, M. The effects of the addition of corn husk fibre, kaolin and beeswax on cross-linked corn starch foam. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 267–276, 2013.

REDDY, M. M.; SINGARAVELU, V.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Progress in Polymer Science Biobased plastics and bionanocomposites : Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1653–1689, 2013.

REDDY, N.; YANG, Y. Properties and potential applications of natural cellulose fibers from cornhusks. **Green Chemistry**, v. 7, p. 190, 2005.

REIS, L. C. B. DE SOUZA, C. O.; DA SILVA, J. B. A.; MARTINS, A. C.; NUNES, I. L. Active biocomposites of cassava starch: The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 382–391, 2015.

RESCH-FAUSTER, K.; KLEIN, A.; BLEES, E.; FEUCHTER, M. Mechanical recyclability of technical biopolymers: Potential and limits. **Polymer Testing**, v. 64, p. 287–295, 2017.

RETORE, M. **Caracterização da fibra de co-produtos agroindustriais e sua avaliação nutricional para coelhos em crescimento**. 2009. 71 f. Tese (Mestrado) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 606–614, 2012.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: Principles and Practice**. New York: CRC Press, 2005, 568 p.

ROBERTSON, G. L. Food Packaging and Shelf Life. In: ROBERTSON, G. L. **Food Packaging and Shelf Life A Practical Guide**. Taylor and Francis Group, LLC, 2009. p. 1–16.

ROMERO, V.; BORNEO, R.; PASSALACQUA, N.; AGUIRRE, A. Biodegradable films obtained from triticale (*x Triticosecale Wittmack*) flour activated with natamycin for cheese packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 54–59, 2016.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M. S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Valorização de resíduos da agroindústria. In: simpósio internacional sobre gerenciamento de resíduos agropecuários e agroindustriais – SIGERA, 2., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Embrapa, 2011. v. 1.

SACHS, I. **Desenvolvimento incluyente, sustentável, sustentado**. Garamond, 2004, 151 p.

SALGADO, P. R.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Edible films and coatings containing bioactives. **Current Opinion in Food Science**, v. 5, p. 86–92, 2015.

SALLES, A. **Anuário 2015 ServBrasil**. São Paulo: Disponível em:
<http://www.cervbrasil.org.br/arquivos/ANUARIO_CB_2015_WEB.pdf>.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. M. **Cervejas e Refrigerantes**. 1. ed. São Paulo: CETESB, 2012.

SCHMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Characterization of foams obtained from cassava starch, cellulose fibres and dolomitic limestone by a thermopressing process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, p. 185–192, 2010.

SCHMITZ, A. C.; O. **O marketing verde e suas influências no consumo dos estudantes universitários de Porto Alegre**. 2014, 66 f. Tese (Graduação). Departamento de Ciências Administrativas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

SELAU, L. G.; VIEIRA, G. B. B. Organização De Referências Visuais Na Concepção De Embalagens Sustentáveis Para Hortifrutícolas. **Revista Imagem**, v. 1, p. 35-44, 2010.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 246–265, 2008.

SILVA, L. F.; GOMEZ, J. G. C.; ROCHA, R. C. S.; TACIRO, M. K.; PRADELLA, J. G. C. Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 1732-1743, 2007.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 53–61, 2014.

SOUZA, M. H. S. L.; MONTEIRO, C. A.; FIGUEREDO, P. M.; NASCIMENTO, F. R.; GUERRA, R. N. Ethnopharmacological use of babassu (*Orbignya phalerata* Mart) in communities of babassu nut breakers in Maranhão, Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 133, n. 1, p. 1–5, 2011.

STOFFEL, F.; PIEMOLINI-BARRETO, L. T.; ZENI, M. Preparation of cassava starch-based trays with glycerol, sorbitol and poly (vinyl alcohol): properties and influence for use as food packaging. **Research & Reviews: Journal of Food Science and Technology**, v. 4, p. 1-8, 2015.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, p. 331–339, 2004.

TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 215–223, 2005.

TÁPIA-BLÁCIDO, D. R.; DO AMARAL SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 1731-1738, 2011.

TAVARES, M. F. DE F. Pack Less: Desenvolvimento e Inovação. **ESPM - Central de Cases**, p. 1–15, 2014.

TAVARES, MA. F. DE F. **O mercado futuro de suco de laranja concentrado e congelado: um enfoque analítico**. 2006, 279 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

TEIXEIRA, M. A. Babassu-A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 857–864, 2008.

TELLES, M. R.; SARAN, L. M.; UNÊDA-TREVISOLLI, S. H. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. **Ciência & Tecnologia Fatec-JB**, v. 2, p. 52–63, 2011.

TESSARI, J. **Utilização De Poliestireno Expandido E Potencial De Aproveitamento De Seus Resíduos Na Construção Civil**. 2006, 102 f. Tese (Graduação) Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

USLU, M. K.; POLAT, S. Effects of glyoxal cross-linking on baked starch foam. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1994–1999, 2012.

VALDERRAMA SOLANO, A. C.; ROJAS DE GANTE, C. Development of biodegradable films based on blue corn flour with potential applications in food packaging. Effects of plasticizers on mechanical, thermal, and microstructural properties of flour films. **Journal of Cereal Science**, v. 60, p. 60–66, 2014.

VAN DER BURGT, M. C.; VAN DER WOUDE, M. E.; JANSSEN, L. P. B. M. The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch. **Polymer**, v. 37, p. 3543–3552, 1996.

VANIER, N. L.; EL HALAL, S. L. M.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1546–1559, 2017.

VASCONCELOS, Y. Embalagens sofisticadas. p. 62–67, jun. 2013.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI, F. M.; DALL'ANTONIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1302–1310, 2012.

VIEIRA, R. C.; ANTUNES, D. P. C. ; BISPO, V. G.; BARBOSA, R. Q.; SILVA, M. C. S.; ALMEIDA, R. M. R. G. Caracterização físico-química da palha e sabugo de milho. In: 5º Encontro Nacional de Engenharia Química, 2012, Maceió. **Anais...** Maceió: agosto 2012. Não paginado.

WALMART, B. **Embalagens - Diálogos para a Sustentabilidade** Relatório Embalagens. Disponível em: <<http://www.walmartbrasil.com.br/sustentabilidade/relatorios-e-cases/>>.

Acesso em 15 novembro 2017.

WITCZAK, M.; ZIOBRO, R.; JUSZCZAK, L.; KORUS, J. Starch and starch derivatives in gluten-free systems - A review. **Journal of Cereal Science**, v. 67, p. 46–57, 2016.

YANG, X.; HAN, F.; XU, C.; JIANG, S.; HUANG, L.; LIU, L.; XIA, Z. Effects of preparation methods on the morphology and properties of nanocellulose (NC) extracted from corn husk. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 241–247, 2017.

YOUSUF, B.; QADRI, O. S.; SRIVASTAVA, A. K. Recent developments in shelf-life extension of fresh-cut fruits and vegetables by application of different edible coatings: A review. **LWT - Food Science and Technology**, v. 89, p. 198–209, 2018.

CAPÍTULO 2

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FARELOS DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

RESUMO

A substituição das fibras sintéticas por fibras naturais de origem vegetal como material de reforço em compostos poliméricos tem sido foco de várias pesquisas nos últimos anos, por serem biodegradáveis, atóxicas, de fonte renovável e apresentarem baixo custo, contribuindo para os atuais esforços de proteção ao meio ambiente. O Brasil destaca-se pela disponibilidade de recursos naturais renováveis, que podem ser usados como matriz e materiais de reforço no desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis. Eles incluem os amidos, as resinas naturais, as fibras de coco, bagaço de cana-de-açúcar, sisal, entre outros, como por exemplo o bagaço de malte, a palha de milho e o bagaço de laranja, ainda muito pouco estudados para esse fim. Neste capítulo, os farelos de bagaço de cana-de-açúcar, de palha de milho, de malte e de laranja foram produzidos e suas características químicas, físico-químicas e estruturais determinadas. Os farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), de palha de milho (PM), de malte (BM) e de laranja (BL) tiveram um rendimento de 57,96; 75,45; 75,38 e 48,08%, respectivamente. A caracterização dos diferentes farelos mostrou que, de modo geral, todos possuem alto teor de fibras (44,3; 33,0; 9,5 e 13,6% em base seca para BC, PM, BM e BL respectivamente) e são materiais leves (0,4909; 0,1384; 0,3805 e 0,6417 g/cm³, respectivamente). Ademais, a análise de microscopia eletrônica evidenciou a existência de diferentes morfologias nos subprodutos, o que pode contribuir para o desenvolvimento de compósitos mais resistentes através do maior entrelace desses materiais de reforço à matriz polimérica. Todas as características supracitadas levam a crer que o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de milho, o bagaço de malte e o bagaço de laranja são materiais promissores para utilização como agentes de reforço em materiais poliméricos.

Palavras-chave: materiais lignocelulósicos, densidade aparente, FTIR, isothermas de sorção de água.

1. INTRODUÇÃO

As embalagens plásticas produzidas por polímeros convencionais de fonte petroquímica degradam-se lentamente no ambiente, pois são resistentes às radiações, ao calor, ao ar, à água e ao ataque imediato de microrganismos. Isso causa problemas ambientais, visto que a degradação desses materiais leva centenas de anos (LAYCOCK et al., 2017). Visando atender as demandas ambientais que surgiram a partir do impacto de embalagens produzidas por esses polímeros, nas últimas décadas tem-se estimulado a pesquisa para viabilizar a substituição destes materiais por produtos que, além de serem biodegradáveis, provenham de fontes renováveis (MALATHI; SANTHOSH; UDAYKUMAR, 2014; REDDY et al., 2013).

Dentre os materiais plásticos utilizados na fabricação de embalagens, destaca-se o poliestireno expandido (EPS), polímero amplamente utilizado em embalagens de utilização única, com propriedades de isolamento térmico e baixo custo. No entanto, apesar das excelentes propriedades, o EPS é um material quimicamente inerte que não se decompõe no meio ambiente rapidamente (LEE et al., 2003; SHAH; JAN; ADNAN, 2017).

O EPS, quando descartado em aterros sanitários, além de ocupar muito espaço, devido a sua baixa densidade, e saturar com mais rapidez as áreas destinadas ao lixo, provoca a criação de camadas impermeáveis que impedem a troca de líquidos e gases gerados na biodegradação de matérias orgânicas. Já quando abandonado de forma displicente nos lixões, preocupa devido à queima indevida e sem controle, que libera gás carbônico contribuindo, portanto, para a poluição do ar e para o aquecimento global. Se jogado em rios e mares, os resíduos do esfacelamento desse material podem ser ingeridos por cetáceos e peixes ao serem confundidos com organismos marinhos, acabando, muitas vezes, por matá-los (AGOUA et al., 2013; MASRI et al., 2018; POLETTO et al., 2011).

A busca por alternativas para o impacto ambiental causado pelas embalagens poliméricas sintéticas tem encorajado a exploração de novos materiais, como é o caso das embalagens biodegradáveis produzidas a partir de polímeros naturais (KOBAYASHI, 2013).

Os materiais biodegradáveis derivados de recursos naturais como plantas (celulose, amido) e fermentação bacteriana (poliésteres) têm como principais produtos resultantes de sua biodegradação o CO₂, H₂O e CH₄ (EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017). Dentre as matérias-primas vegetais que vêm recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis, destaca-se o amido, uma fonte encontrada amplamente na natureza, com caráter renovável, baixo custo, atóxica e com degradação total após o uso (VERCELHEZE et al., 2012).

Apesar das diversas vantagens observadas na utilização do amido, pesquisas apontam que a produção de embalagens exclusivamente com esta matéria-prima não é viável, devido à sua elevada higroscopicidade e baixa flexibilidade, o que torna estes materiais quebradiços e sensíveis à umidade. Desta forma, a introdução de materiais de reforço, como as fibras e os resíduos lignocelulósicos, torna-se necessária para melhorar a propriedade das embalagens à base de amido (MELLO; MALI, 2014).

Segundo Kanitkar et al. (2017), os compósitos são constituídos a partir da integração de materiais com propriedades distintas de modo a formar um novo material cujo desempenho ultrapassa o dos componentes individuais. De modo geral, os compósitos possuem uma matriz constituída por polímeros, que geralmente não são adequados para suportar cargas, por não possuírem resistência, rigidez e estabilidade dimensional. Assim são adicionados outros componentes, como as fibras, que conferem resistência e rigidez ao polímero, atuando como reforço para a estrutura, enquanto a matriz polimérica cumpre a função de adesivo, mantendo a estrutura do polímero (PEREIRA DA SILVA et al., 2017; SAFRI et al., 2018).

Segundo Gurunathan et al. (2015) as fibras naturais podem ser classificadas, com base na sua origem, em: vegetal, animal ou mineral. As fibras vegetais são as mais utilizadas como reforços em compósitos podendo ser provenientes da madeira, ou não, sendo seus principais componentes a celulose, a hemicelulose, a lignina, as pectinas e as ceras. A utilização de subprodutos agrícolas, como fonte de fibras naturais, colabora para a preservação da terra e dos recursos naturais sendo assim, benéfica para a agricultura e contribuindo para a solução do problema da eliminação dos resíduos agrícolas (JAUHARI; MISHRA; THAKUR, 2015; ZINI; SCANDOLA, 2011).

Além disso, a utilização das fibras lignocelulósicas oferece novas perspectivas de mercado em países de grande atividade agrícola como o Brasil. O país apresenta diversidade e disponibilidade de fibras e outros materiais lignocelulósicos que possuem grande potencial de utilização, mas ainda pouco explorados, o que traz prejuízos sociais, econômicos e tecnológicos. Como exemplos desses materiais, pode-se citar os subprodutos da cadeia produtiva da cana-de-açúcar, da cadeia produtiva da cerveja, do suco de laranja e do milho.

A agroindústria de cana-de-açúcar, no Brasil, tem como objetivos principais a produção de açúcar para os mercados interno e externo e de álcool combustível para atender a demanda nacional de combustíveis. O bagaço é resultante da extração do caldo de cana-de-açúcar e é caracterizado como um subproduto com altos teores de materiais lignocelulósicos, baixa densidade energética e pobre em proteínas e minerais (ALVES et al., 2016).

No processo de fabricação da cerveja gera-se considerável quantidade de subprodutos, sendo o bagaço de malte o principal. Esse apresenta-se na forma de cascas do malte, com umidade ao redor de 80% e sendo rico em proteína, além de possuir alto teor de fibra insolúvel (MELLO; MALI, 2014).

A palha de milho corresponde a um dos principais subprodutos gerado pela cultura do milho, uma das principais *commodities* agrícolas produzidas no mundo (DU et al., 2016). Equivalente a “casca” protetora da espiga, esse subproduto é geralmente incinerado ou utilizado como cama nos criadouros de aves nas propriedades rurais brasileiras, sendo um material abundante, porém pouco aproveitado de forma a gerar renda. Quimicamente consiste em cerca de 38% de celulose, 45% de hemicelulose, 7% de lignina, 2% de proteína e 3% de cinzas (YANG et al., 2017).

O Brasil é um dos maiores produtores de laranja e suco de laranja do mundo. No processamento da fruta na indústria, são obtidos, além do sumo, óleos essenciais e bagaço (PINHEIRO; TARANTO; TOMAZ, 2018). Aproximadamente 90% desse bagaço é composto de casca, pedaços de membranas e bagaço da polpa, vesículas de suco e sementes, contabilizando de 44 - 50 % do peso total da fruta (WIDMER; ZHOU; GROHMANN, 2010).

Com o intuito de agregar valor a estes subprodutos agroindustriais, objetivou-se investigar o potencial para serem adicionados em matrizes poliméricas de modo a contribuir como agentes de reforço em bandejas biodegradáveis. Portanto, o objetivo deste capítulo foi estudar as propriedades dos farelos que serão utilizados como reforço de bandejas biodegradáveis, uma vez que esses inferirão diretamente nas propriedades funcionais e de performance das mesmas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matérias-primas

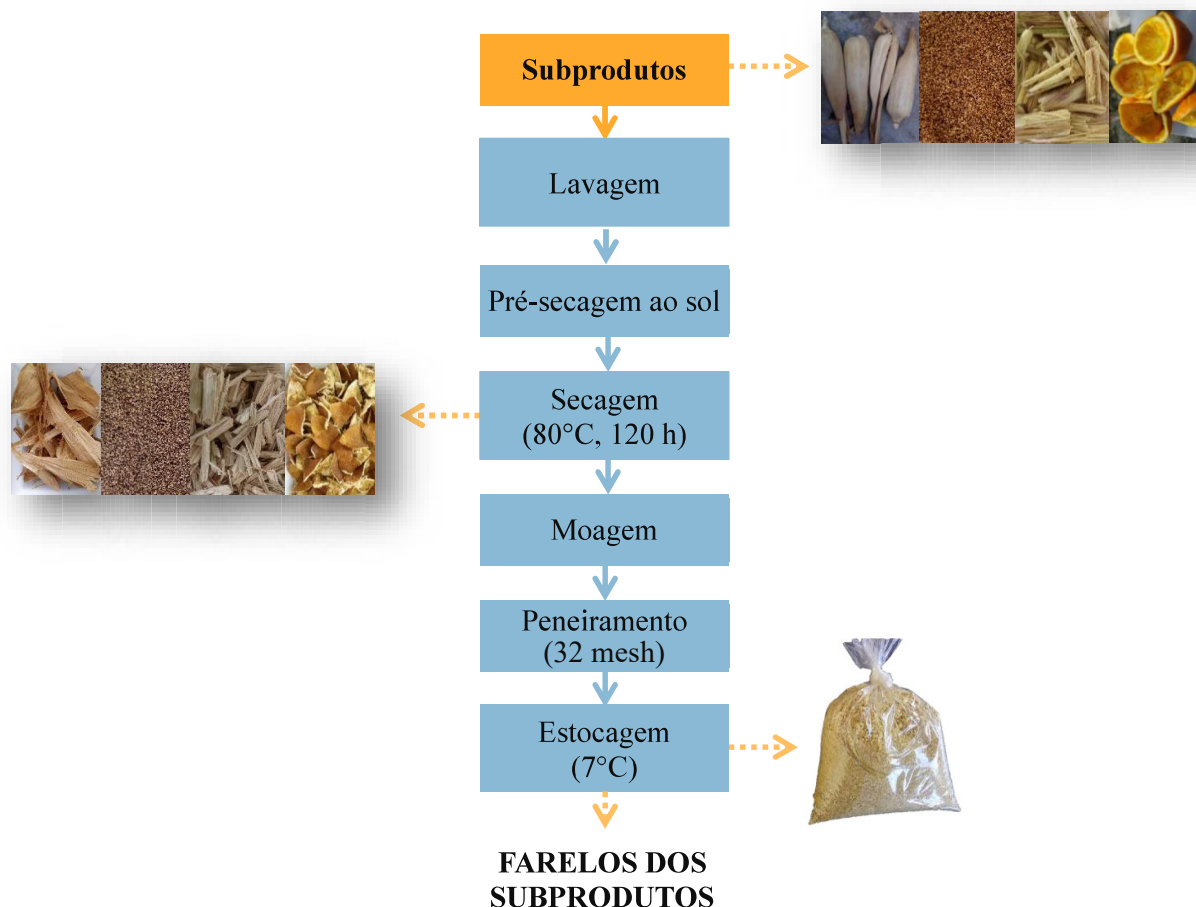
O bagaço de malte foi fornecido pela Microcervejaria “Cerveja Diamantina” (Diamantina – MG) e o bagaço de laranja, a palha de milho e o bagaço de cana obtidos em comércio local. Os demais reagentes utilizados no decorrer do projeto são de grau analítico.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo dos farelos

As amostras de bagaço de laranja, bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de malte e palha de milho foram lavadas e submetidas à um processo de pré-secagem ao sol a fim de evitar a deterioração por microrganismos até à chegada nas dependências do laboratório. Em seguida, as amostras foram cortadas em tamanho menor, dispersas em bandejas de polipropileno e secas em estufa de convecção forçada a 80 °C por 120 horas. Após a secagem, o material foi moído em moinho de facas (LUCADEMA, modelo 226/02, São Paulo, Brasil), peneirado (32 mesh) para eliminar partículas maiores e sementes e padronizar o tamanho das partículas, e então armazenados a 7 °C em um recipiente selado (FIG. 2.1).

Figura 2.1 - Fluxograma de preparo dos farelos dos subprodutos agroindustriais.



A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais Verdes, do Instituto de Ciência e Tecnologia, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, em Diamantina – MG.

2.2.2 Caracterização dos farelos

2.2.2.1 Rendimento

O rendimento de moagem foi determinado pela proporção de farelo obtida em relação ao total de matéria-prima inicial, sendo os resultados expressos em base seca.

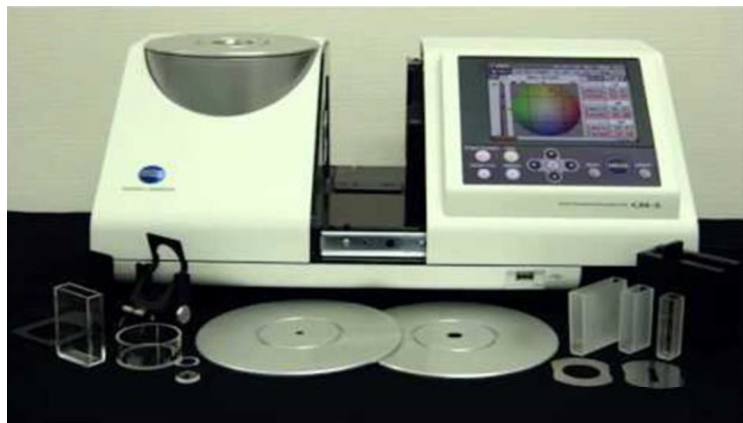
2.2.2.2 Composição centesimal

Amostras dos subprodutos secos foram utilizadas para análise de composição centesimal (umidade, cinzas, proteínas e fibra bruta) segundo métodos padrões da AOAC (2005). O teor de lipídeos foi determinado através do método de Soxhlet (1879) e o conteúdo de carboidratos digeríveis foi determinado por diferença, subtraindo-se de 100% a soma dos valores obtidos nas determinações anteriores. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

2.2.2.3 Análise de cor

A cor das amostras dos farelos foi analisada por reflectância total, em colorímetro Konica Minolta CM-5 (FIG. 2.2), utilizando escala CIELab* com iluminante D65 e ângulo de observação de 10° (HUNTERLAB, 1996).

Figura 2.2 - Colorímetro Konica Minolta CM-5 utilizado na determinação das propriedades ópticas dos farelos obtidos a partir de subprodutos agroindustriais.



As medidas, realizadas em quadruplicata, foram expressas em termos dos parâmetros L^* (Luminosidade, variando do preto $L^*=0$ ao branco $L^*=100$), a^* ($+a^*$ =vermelho e $-a^*$ =verde) e b^* ($+b^*$ =amarelo e $-b^*$ =azul). Com esses parâmetros, foi calculado através das Equações 1.2 e 2.2, os parâmetros C^* (Croma) e h° (tonalidade ângulo Hue):

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad [2.1]$$

$$h^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad [2.2]$$

2.2.2.4 Densidade aparente

Os farelos dos subprodutos agroindustriais foram caracterizados quanto à densidade aparente através da relação entre massa (g) e volume (cm^3), com ensaio em proveta, sem compactação da fibra (BRASIL, 2005).

2.2.2.5 Microscopia óptica

Para esta análise foi utilizado o microscópio óptico Nikon EPIPHOT 200 e uma câmera fotográfica digital PREMIERE MA88-900 acoplada ao microscópio, ambos, instalados no Departamento de Medicina da UFVJM.

2.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, malte e laranja foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para avaliação da microestrutura. As amostras foram fixadas em stubs de alumínio usando fita dupla face e revestidas com uma camada de ouro (Sputter Coater POLARON, modelo SCD050) para melhoria da condutividade. As amostras revestidas foram então visualizadas sob um microscópio eletrônico de varredura (TESCAN, modelo VEGA-LMH, Brno – República Checa) usando uma tensão de aceleração de 10 kV. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Avançada (LMMA) do Programa de Pós-Graduação em Química da UFVJM – PPGQ/UFVJM.

2.2.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro Varian, modelo 640-IR, provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Technologies GladiATR. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier, abrangendo o número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

2.2.2.8 Isotermas de sorção

Amostras de cerca de 0,5 g foram desidratadas por 3 semanas em dessecador contendo sílica gel, que mantém a umidade relativa de equilíbrio (URE) próxima a 0%. Após esse período as amostras foram acondicionadas à temperatura ambiente em frascos herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções salinas saturadas.

Solução salina saturada	URE (25 °C)
Acetato de potássio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$)	22,5%
Cloreto de magnésio (MgCl)	33,0%
Brometo de sódio (NaBr)	57,5%
Cloreto de sódio (NaCl)	75,3%
Cloreto de bário (BaCl_2)	90,2%

As amostras foram pesadas de 2 em 2 horas até a décima segunda hora e, a partir de então, a cada 24 horas até atingirem o equilíbrio. Após este período as amostras tiveram sua umidade absoluta (% base seca) determinada gravimetricamente pelo método de secagem em estufa a 105°C por 24h (AOAC, 2005). As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade atingida pelas amostras no equilíbrio versus a URE. O modelo de Guggenheim, Anderson e de Bôer (GAB) (BIZOT, 1983), dado pela Equação 2.3, foi utilizado para ajuste dos dados. As isotermas de sorção dos filmes foram determinadas em triplicata.

$$X_w = \frac{C \cdot k \cdot m_0 \cdot a_w}{[(1 - k \cdot a_w) * (1 - k \cdot a_w + C \cdot k \cdot a_w)]} \quad [2.3]$$

Onde X_w é a umidade de equilíbrio (g água/g de massa seca), a_w a atividade de água (URE/100), m_0 o teor de água na monocamada, C a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e k é o calor de sorção das multicamadas. Os parâmetros do modelo GAB foram determinados por regressão não-linear, usando o Software Statistica 7.0 (Statsoft, Oklahoma, EUA).

Os critérios usados para determinar se o modelo obteve bom ajuste aos dados experimentais foram: o coeficiente de determinação (R^2), o erro relativo (ε), calculado pela Equação 2.4 e o desvio percentual médio (P), calculado pela Equação 2.5.

$$\varepsilon = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(M_{obs} - M_{pred})|}{M_{obs}} \quad [2.4]$$

$$P = (M_{obs} - M_{pred})^2 \quad [2.5]$$

Onde: M_{obs} indica os valores obtidos experimentalmente, M_{pred} correspondem aos valores preditos pelo modelo e n o número de dados experimentais.

2.2.2.9 Cinética de sorção de umidade

Os dados obtidos para a construção das isotermas de sorção foram utilizados para a construção dos gráficos de cinética de sorção de água, plotando a umidade *versus* o tempo para

cada amostra e URE utilizada. As umidades obtidas nos diferentes tempos foram ajustadas pelos modelos de Singh-Kulshrestha (1987) (Equação 2.6) e Peleg (1993) (Equação 2.7).

$$m(t) = m_0 + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot t} \quad [2.6]$$

$$m(t) = m_0 + (t + (k_1 + k_2 \cdot t)) \quad [2.7]$$

Onde: m é a umidade (g de água/g de sólidos) no tempo t , m_0 a umidade no tempo 0 (g de água/g de sólidos), k_1 a constante de taxa (h^{-1}) e k_2 a constante de capacidade de absorção de água (g de água/g de sólidos).

2.2.3 Análise estatística

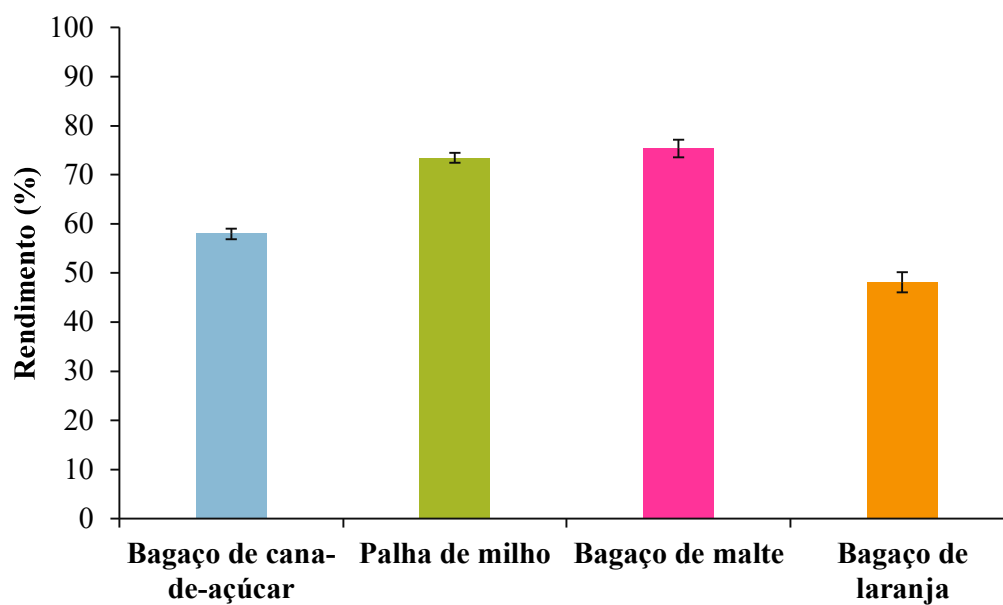
Os resultados foram avaliados estatisticamente através da Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey ao nível de 5% de significância, com o auxílio do programa Statistica® 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, EUA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Rendimento

Constatou-se que após o processo de secagem, os subprodutos da agroindústria da cana-de-açúcar, palha de milho, de malte e laranja perderam 38,19; 11,37; 66,68 e 82,45% de seus pesos iniciais, respectivamente, quantidades correspondentes à perda de umidade. O maior rendimento final das amostras que passaram pelo processo de secagem e moagem foi o do farelo de bagaço de malte, como mostrado na Figura 2.3, o que pode ser explicado pela baixa granulometria inicial do subproduto, que facilitou o processo de moagem. Não foram encontrados relatos na literatura sobre o rendimento de farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja para comparação.

Figura 2.3 - Rendimento (%) dos farelos obtidos.



3.2 Composição centesimal dos farelos

Os resultados da composição centesimal dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e de laranja estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Composição química dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja (g/100 g b.s.).

Componente	Bagaço de cana-de-açúcar	Palha de milho	Bagaço de malte	Bagaço de laranja
Umidade	6,78 ± 1,01 ^a	5,69 ± 0,08 ^a	2,62 ± 0,08 ^a	10,37 ± 0,46 ^b
Cinzas	0,89 ± 1,06 ^{ab}	3,22 ± 0,06 ^a	2,31 ± 0,02 ^a	5,33 ± 0,07 ^b
Proteínas	1,42 ± 0,06 ^b	1,15 ± 0,12 ^b	21,81 ± 1,08 ^c	5,03 ± 0,85 ^a
Lipídeos	0,89 ± 0,22 ^b	5,40 ± 0,65 ^b	3,87 ± 0,16 ^b	15,01 ± 1,04 ^a
Fibra bruta	44,31 ± 1,57 ^b	33,03 ± 1,34 ^c	9,51 ± 0,61 ^d	13,64 ± 0,18 ^a
Carboidratos digeríveis*	45,71 ± 0,66 ^a	51,51 ± 0,55 ^{ab}	59,88 ± 0,50 ^b	50,62 ± 0,64 ^a

^{a,b,c,d} Médias com expoentes diferentes na mesma linha indicam diferença estatística (p < 0,05).

* Calculado por diferença

O teor de umidade encontrado no bagaço de cana-de-açúcar por Zanchetta et al. (2017) foi de 7,8%, valor superior ao encontrado no atual estudo (6,78%), indicando uma amostra mais seca. O mesmo foi observado para o bagaço de malte; cujo valor de 2,65% foi inferior ao reportado por Almeida (2014) (6,32%) e Mello e Mali (2014) (5,34%). O valor de umidade identificado para o bagaço da laranja (10,37%) foi inferior ao reportado por Macagnan et al. (2015) e superior ao encontrado por Ahmed e Mostafa (2013) (4,0%). Salazar et al. (2005) encontraram um percentual de 12,96% de umidade para a palha de milho, valor superior ao reportado no presente estudo (5,69%), porém resultados próximos foram descritos por Vieira et al. (2012) (6,95%). Essa diferença pode ser atribuída ao fato das matérias-primas analisadas terem sido submetidas à secagem à alta temperatura (80°C) por um longo período (120 horas).

O bagaço de malte, subproduto da indústria cervejeira, apresentou o maior teor de proteínas (21,81%), sendo esse superior ao encontrado por Mello e Mali (2014) (13,60%), Mussatto et al. (2006) (15,2%) e Almeida (2014) (18,50%). Porém, valores semelhantes foram encontrados por Kanauchi et al. (2001) (24,0%) e por Santos et al. (2003) (24,2%). Segundo Santos et al. (2003) essa variação na composição do bagaço de malte se deve à variedade, às condições de estocagem do malte, época de colheita e condições do processo de malteação da cevada, bem como à qualidade e tipo de adjuntos adicionados no processo de fermentação, característicos de cada indústria cervejeira. O teor de proteínas encontrado no bagaço de cana-de-açúcar foi similar ao reportado por Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (2005) (1,5%), Neumann et al. (2016) (1,93%) e Silva et al. (2015) (1,67%). Entretanto, outros autores encontraram valores ligeiramente inferiores, como Wahlang (2011) (0,8%), e superiores: 2,32% (CARVALHO et al., 2006), 2,24% (FREITAS et al., 2008) e 2,64% (NEIVA JUNIOR et al., 2007). O teor de proteínas do bagaço de laranja foi semelhante ao mencionado por Macagnan et al. (2015) e, para a palha de milho, os valores determinados foram inferiores aos encontrados na literatura (CASTRO FILHO et al., 2007).

Segundo o Compêndio Brasileiro de Alimentação Animal (2005), o valor encontrado de minerais para a cana-de-açúcar, determinado pelo teor de cinzas, é de 5%, valor ligeiramente superior ao encontrado no presente trabalho, porém muito próximo ao reportado por Freitas et al. (2008) (3,4%). Outros autores encontraram valores inferiores (CARVALHO et al., 2006; FERNANDEZ et al., 1996) e superiores (GUILHERME et al., 2015; NEUMANN et al., 2016) aos observados nesse estudo. Tais diferenças observadas para esse parâmetro podem ser atribuídas às condições do solo onde a cana-de-açúcar foi plantada, bem como a variedade utilizada. Para o bagaço de malte, Mello e Mali (2014) e Mathias et al., (2014), encontraram

valores superiores no teor de cinzas (4,06 e 3,85%) aos encontrados no presente trabalho (2,31%); o mesmo comportamento foi observado para o bagaço de laranja (MACAGNAN et al., 2015). O teor médio de cinzas apresentado para a palha de milho foi superior ao encontrado para o mesmo material de Romão (2015), que foi de 0,64% e Salazar et al. (2005), de 1,52%.

O bagaço da cana-de-açúcar apresentou um teor lipídeos de 0,89%. Esse resultado foi superior ao determinado por Carvalho et al. (2006), que foi de 0,07% e por Fernández et al. (1996), de 0,11%. No entanto, inferior ao reportado no manual da Associação Nacional dos Fabricantes de Alimentos para Animais (ANFAL, 2005), que foi de 1%. Freitas et al. (2008) reportaram 0,39% de extrato etéreo e Neiva Junior (2007) 1,39%. Mello e Mali (2014) e Almeida (2014) encontraram valores totais de 4,96 e 6,41, respectivamente, de lipídeos para o bagaço de malte, superior ao determinado neste estudo (3,87%). O bagaço de laranja foi o subproduto com maior teor lipídico, em torno de 15,01%. O limoneno é o principal composto encontrado no óleo essencial provindo da casca, representando, aproximadamente, 95% do conteúdo total de lipídeos (FERNÁNDEZ-LÓPEZ et al., 2004). Já as sementes de citros contêm 28 a 35% de óleo, 40 a 49% de farinha e 23 a 25% de casca. O óleo é composto por triacilgliceróis (>95%) e, em menores quantidades, por ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, esteróis e matéria não-gordurosa – limonina e naringina. Em estudos realizados em 1977, Nagy et al. encontraram 24% de teor lipídico para a semente de laranja, valor superior ao obtido neste estudo (15,01%). Kobori e Jorge (2005) reportaram um valor semelhante (15%), contudo é importante ressaltar que os autores citados analisaram somente as sementes da laranja, já o presente trabalho considerou todo o bagaço, incluindo sementes, casca e albedo. Em relação ao farelo da palha de milho, não há dados na literatura reportando o conteúdo de lipídeos para fins comparatórios.

Como observado na Tabela 2.2, todos os farelos apresentaram elevados teores de fibra bruta, sendo o maior valor encontrado para o bagaço de cana-de-açúcar (44,31%) seguido pela palha de milho (33,03%), bagaço de laranja (13,64%) e bagaço de malte (9,51%). Segundo Guimarães et al. (2009), quimicamente, o bagaço de cana-de-açúcar é composto por celulose, polioses, lignina, pequena quantidade de sais inorgânicos e água. Quando seco, sua composição é essencialmente fibrosa (32-55% de celulose, 19-25% de lignina, 27-32% de hemicelulose). Já a palha de milho consiste em 38,2% de celulose, 44,5% de hemiceluloses e 6,6% de lignina (BART et al., 1991). Em geral, o bagaço de malte é considerado como um material lignocelulósico rico em proteínas e fibras, sendo os principais componentes destes tecidos fibrosos a hemicelulose, lignina e celulose (SANTOS et al., 2003). A laranja, assim como outros

frutos cítricos, possui em sua composição, além de carboidratos simples (frutose, glicose e sacarose), polissacarídeos não amiláceos, vulgarmente conhecidos como fibras alimentares. Segundo Rincón et al. (2005), o tipo predominante de fibras em laranja é a pectina, que representa 65 a 70% da fibra total. A fibra remanescente está na forma de celulose, hemicelulose e vestígios de lignina. Embora solúvel em água, a pectina é classificada como fibra dietética devido à resistência que apresenta à hidrólise por enzimas do intestino delgado humano.

Do conteúdo total do bagaço de laranja, 50,62% correspondem a carboidratos não digeríveis, valor esse superior ao encontrado Benelli 2010 (41,47%) e por Macgan et al. (2015) (24,88%). Não foram encontrados dados na literatura referentes ao conteúdo de carboidratos digeríveis presentes nos demais subprodutos.

Os valores obtidos para os subprodutos agroindustriais estão, de modo geral, dentro da faixa dos valores encontrados na literatura. As pequenas diferenças encontradas devem-se, além dos diferentes parâmetros de secagem, à distintas origens e variedades das plantas, à composição final de cada planta, que é normalmente influenciada pela constituição do solo, pelo clima (umidade, temperatura), pela época de colheita e até mesmo pelo método de plantio, fazendo com que plantas da mesma espécie apresentem diferentes composições.

3.3 Análise de cor

Através da Tabela 2.3 pode-se observar que todos os farelos se diferenciaram significativamente ($p < 0,05$) em relação aos parâmetros de cor, o que é natural uma vez que se têm matérias-primas desiguais com composições químicas diferentes.

Tabela 2.3 - Parâmetros de cor dos farelos de bagaço cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja.

Parâmetros	Bagaço de cana-de-açúcar	Palha de milho	Bagaço de malte	Bagaço de laranja
L*	74,52 ± 0,34 ^b	63,37 ± 0,05 ^c	54,41 ± 0,15 ^d	66,81 ± 0,27 ^a
a*	1,44 ± 0,06 ^b	6,21 ± 0,01 ^c	8,59 ± 0,03 ^d	7,97 ± 0,10 ^a
b*	24,90 ± 0,16 ^b	28,01 ± 0,01 ^c	24,67 ± 0,05 ^d	42,79 ± 0,06 ^a
C*	24,94 ± 0,16 ^a	28,69 ± 0,01 ^b	26,12 ± 0,06 ^c	43,52 ± 0,07 ^d
h°	1,51 ± 0,00 ^a	1,35 ± 0,00 ^b	1,24 ± 0,00 ^c	1,39 ± 0,00 ^d

^{a,b,c,d} Médias com expoentes diferentes na mesma linha indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

De forma geral, observou-se em todas as amostras uma tendência a coloração avermelhada (+a*) e amarelada (+b*), com predominância de alta luminosidade ($L^* > 50$). Esses resultados são condizentes à cor das matérias-primas originais (FIG. 2.4) e à presença de grandes quantidades de carboidratos e proteínas que, combinadas ao uso de altas temperaturas e longo processo de secagem, podem causar reações de escurecimento não enzimático, como a reação de Maillard (DE MORAES et al., 2013).

Figura 2.4 - Bagaço de cana-de-açúcar (a), palha de milho (b), bagaço de laranja (c), bagaço de malte (d) e seus respectivos farelos (e, f, g, h).



O farelo de bagaço de malte foi o mais escuro (L^* inferior) dentre os demais. Proveniente da cevada, o malte é resultado da maltagem, processo que transforma o amido, abundante na cevada, em açúcares como maltose e glicose na primeira etapa de elaboração da bebida. O produto final da maltagem, o malte propriamente dito, é resultado da secagem e torrefação (BAMFORTH, 2001). A etapa de secagem é responsável por eliminar o sabor “verde” e incorporar mais sabores característicos do grão de cevada. Ela pode ocorrer em duas etapas: a primeira, começa a baixas temperaturas e depois aumenta-se de modo a não destruir a atividade enzimática; e na última etapa pode-se utilizar temperaturas de 100°C ou maiores (TELES, 2007). Quando submetido a temperaturas elevadas, o malte passa por colorações douradas, avermelhadas, escurecidas até chegar nas diferentes tonalidades de escuro, que podem ir de uma tonalidade marrom até uma cor negra. Não foram disponibilizados os

parâmetros utilizados pela Cerveja Diamantina, doadora do bagaço de malte, não podendo inferir que a etapa de secagem alterou significativamente a coloração do malte devido às altas temperaturas. Porém, sabe-se que o processo utilizou três tipos diferentes de malte para a produção da cerveja tipo “Vesperata”, caracterizada por ser de alta fermentação, processo que gera um produto de cor cobre-avermelhada e que pode ter resultado num bagaço mais escuro (CERVEJA DIAMANTINA, 2017).

O bagaço de laranja apresentou-se como o mais amarelado (maior b^*), seguido da palha de milho, como pode ser visto na Figura 2.4. A presença de carotenoides no bagaço de laranja e na palha de milho pode explicar tal tendência à cor amarela (DE MORAES et al., 2013; BERNHARDT et al., 2017), uma vez que os carotenoides, pigmentos derivados de isoprenoides, são responsáveis pela característica cor amarelada e alaranjada de diversos produtos alimentícios, como os cítricos (BEN ABDELAALI et al., 2018).

O parâmetro croma (C^*) expressa a saturação ou intensidade da cor e segundo Mendonça et al. (2003), valores próximos de zero representam as cores neutras, enquanto que valores próximos de 60 expressam cores intensas. De acordo com a Tabela 2.3, apesar de haver diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras para o parâmetro croma (C^*), todas apresentaram valores relativamente elevados, indicando maior pureza e intensidade de cor (BARCIA et al., 2012). O bagaço de laranja, como esperado, apresentou maior valor C^* , uma vez que esse contém grande quantidade de carotenoides (2,6 mg/100 g), responsáveis pela pigmentação amarelada/alaranjada (LICHTENTHALER, 1987).

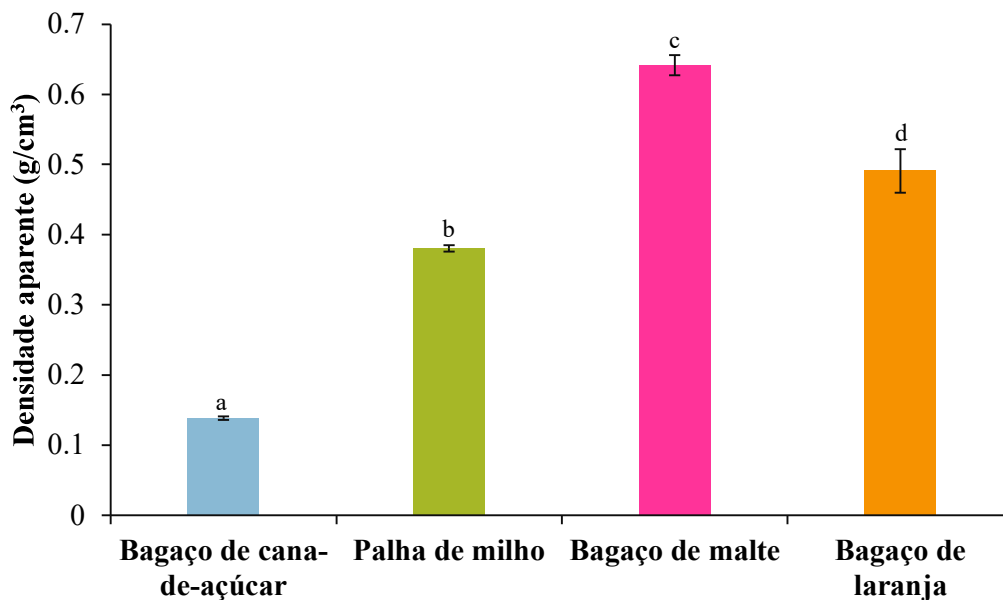
Já a tonalidade (h°) indica a cor observável e é definido como iniciando no eixo $+a^*$, em graus, em que 0° é $+a^*$ (vermelho), 90° é $+b^*$ (amarelo), 180° é $-a^*$ (verde), e 270° é $-b^*$ (azul) (HUNTERLAB, 1996; GAYA; FERRAZ, 2006). Como observado, embora as amostras tenham se diferenciado estatisticamente, todos os valores encontram-se na faixa do vermelho, havendo uma variação muito pequena entre eles.

3.4 Densidade aparente

A densidade consiste numa propriedade física muito significativa para caracterizar materiais destinados à construção civil, à fabricação de chapas e à utilização na indústria de móveis (DIAS; LAHR, 2004), por exemplo, podendo estar também relacionada à resistência de materiais usados em embalagens.

De acordo com a Figura 2.5, todas as amostras apresentaram diferença significativa entre si ($p < 0,05$).

Figura 2.5 - Densidade aparente do bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja.



a,b,c,d Médias com expoentes diferentes indicam diferença estatística ($p < 0,05$).

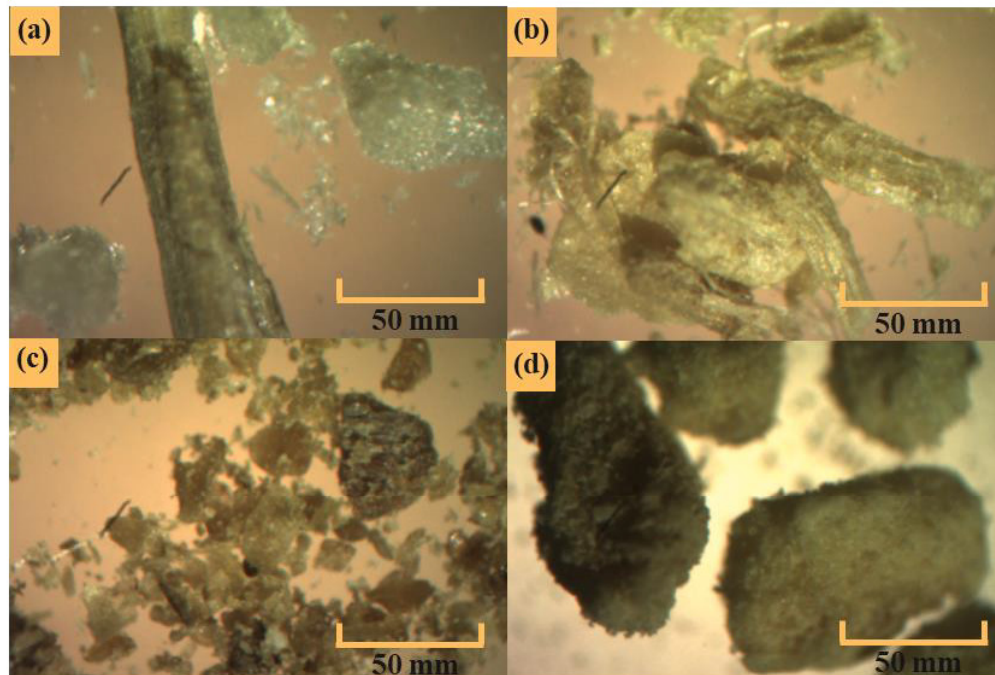
O subproduto da indústria cervejeira, o bagaço de malte (BM), obteve a maior densidade aparente ($0,64 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$), seguido pelo bagaço de laranja (BL) ($0,49 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$), pela palha de milho (PM) ($0,38 \pm 0,00 \text{ g/cm}^3$) e pelo bagaço de cana-de-açúcar (BC) ($0,14 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$).

De maneira geral, todos os subprodutos apresentaram baixas densidades, podendo-se, portanto, inferir em sua potencial utilização em compósitos de baixa densidade, como o poliestireno expandido. É possível fabricar estruturas leves e resistentes para algumas aplicabilidades, principalmente nas indústrias de embalagens.

3.5 Microscopia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

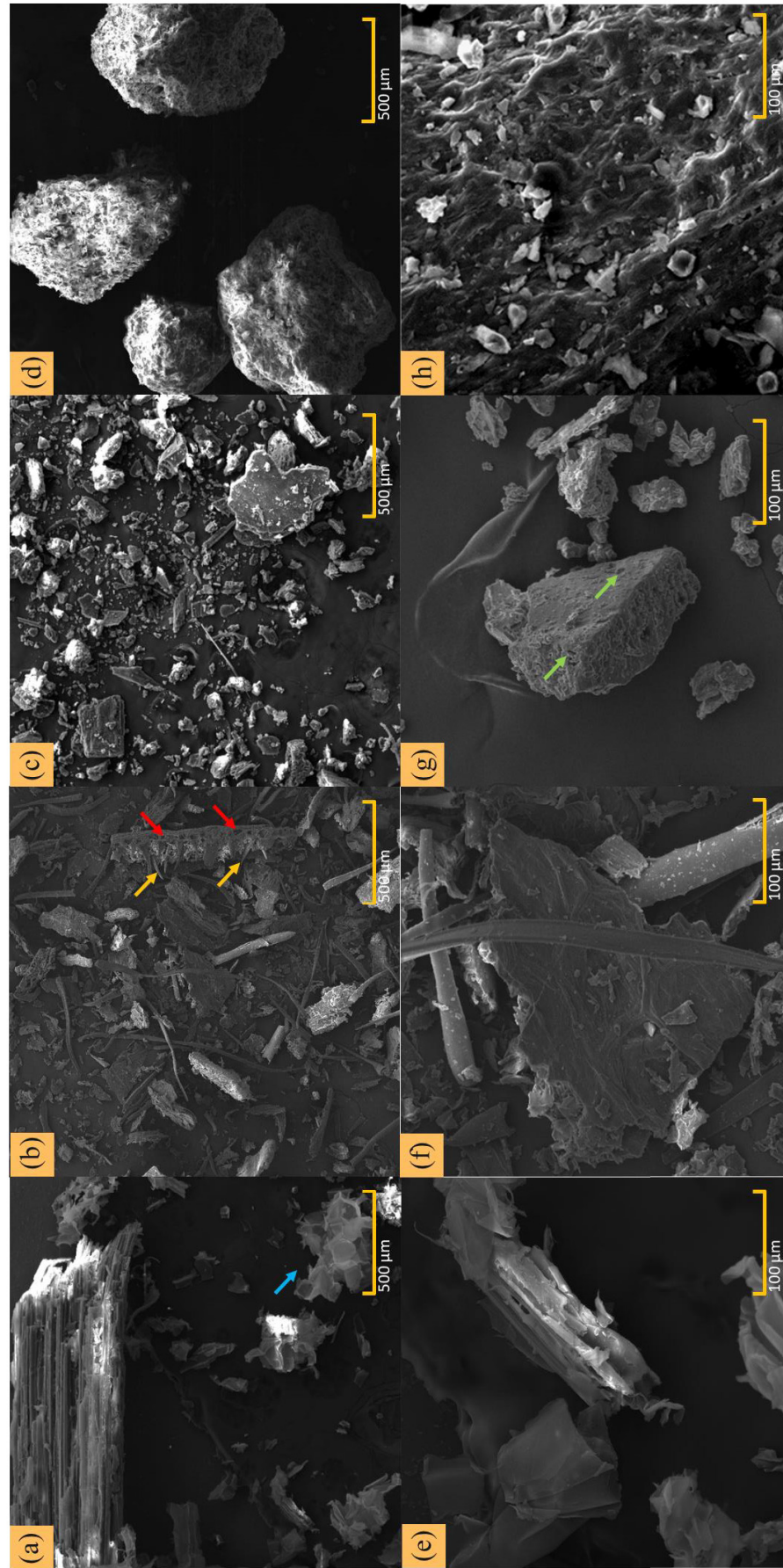
Através das imagens obtidas em microscópio óptico (FIG. 2.6), com aumento de 40x, é possível observar a diferença na estrutura e tamanho entre os farelos obtidos a partir dos diferentes subprodutos agroindustriais.

Figura 2.6 - Microscopia óptica dos farelos do bagaço de cana-de-açúcar (a), palha de milho (b), bagaço de malte (c) e bagaço de laranja (d) em aumentos de 40x.



A partir das micrografias eletrônicas dos farelos obtidos nos subprodutos (FIG. 2.7), pode-se observar que esses apresentam diferentes características morfológicas.

Figura 2.7 - Microscopia eletrônica de varredura dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja em aumentos de 100x (a, b, c, d) e 500x (e, f, g, h), respectivamente.



Nota-se, a partir das Figuras 2.7a e 2.7b, que o farelo do bagaço de cana-de-açúcar, é composto por microfibras alinhadas no sentido longitudinal de um feixe alongado, tipo bastonete. Observa-se também a presença de formas com saliências e reentrâncias, o que torna a estrutura mais esponjosa e consequentemente menos densa, fato confirmado pela análise de densidade aparente. Observa-se ainda, que as fibras do bagaço de cana-de-açúcar apresentam células do parênquima, apontadas por setas azuis na Figura 2.7a. Na cana-de açúcar, o parênquima é constituído por células que armazenam diversos constituintes e é entremeado por fibras que conferem rigidez ao colmo (reservatório de sacarose) (BOARETTO, 2012). Tal característica pode aumentar a interação fibra-matriz, produzindo compósitos resistentes, uma vez que o entrelace das fibras à matriz evitará a ruptura total na interface entre elas. Já as fibras do bagaço de malte apresentam uma superfície heterogênea, com regiões lisas e rugosas, apresentando pequenas cavidades demonstrados pelas setas verdes (FIG. 2.7g), que provavelmente compõe o sistema vascular do vegetal, o que justifica sua maior compactação e consequente maior densidade. Tais resultados estão em concordância com outros estudos realizados com bagaço de malte (FONTANA ET AL., 2016; FONTANA ET AL., 2017)

As fotomicrografias obtidas em microscópio eletrônico do farelo de palha de milho (FIGS. 2.7b e 2.7f) mostram a existência de partículas de diferentes tamanhos no farelo. Essas partículas possuem característica fibrosa, sendo possível identificar em sua superfície nervuras e microfilamentos crescendo na direção radial dessas nervuras (ver flechas amarelas na FIG. 2.7b). Ainda é possível observar que a superfície da palha de milho é de natureza não homogênea, possuindo um elevado número de fissuras (setas vermelhas) inferindo na baixa densidade do mesmo.

O bagaço de malte, de acordo com a sua composição, é o material mais irregular entre os empregados, apresentando na sua composição uma quantidade elevada de proteínas (21,81%) e baixa de fibras (9,51%) quando comparado aos bagaços de cana (44,31% de fibras) e de malte (33,03% de fibras). Tal heterogeneidade é mostrada através da Figura 2.7c, onde pode-se observar a presença de impurezas ao longo das fibras, como extrativos, proteínas e demais componentes das fibras (FLAUZINO NETO et al., 2013).

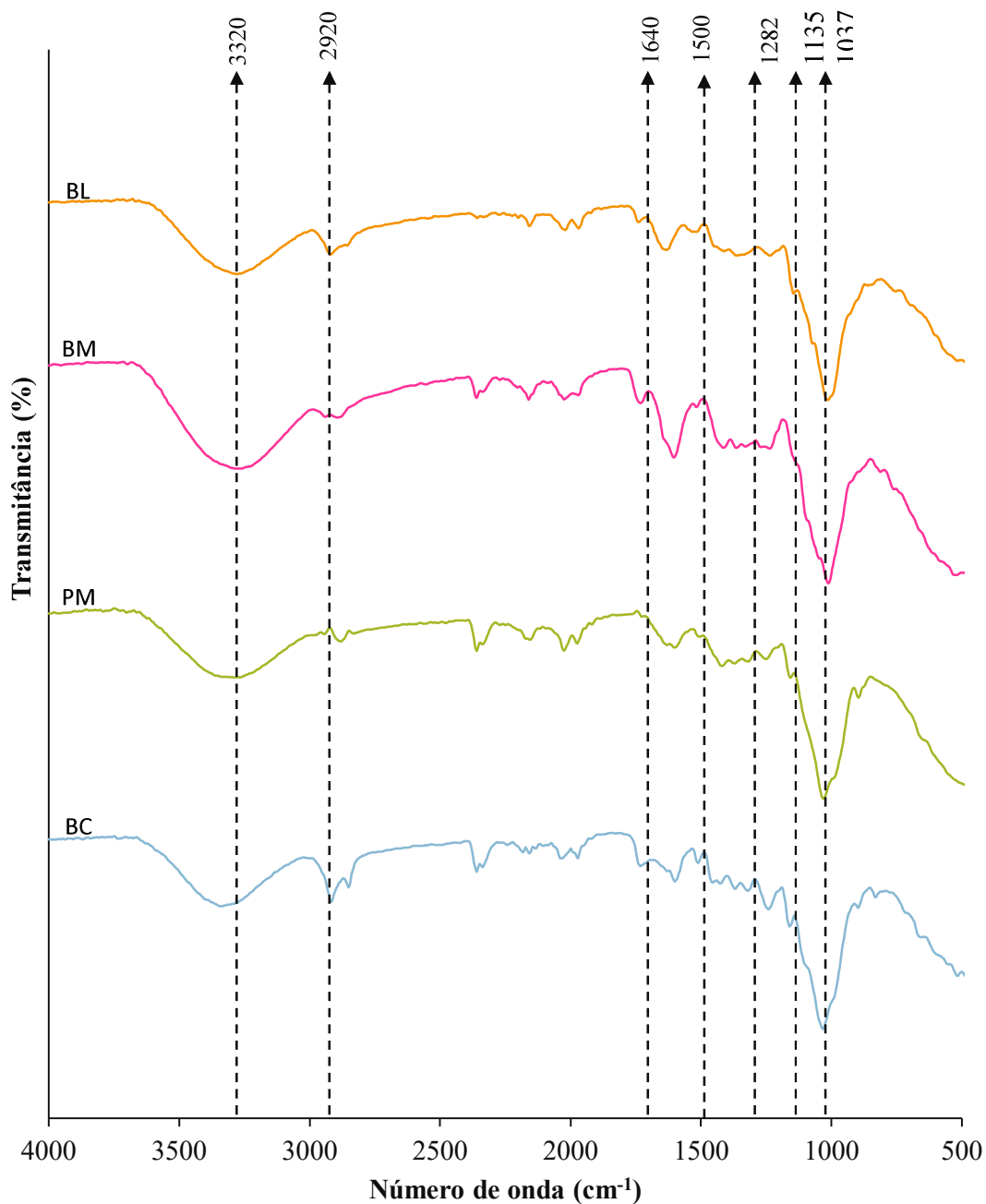
As micrografias eletrônicas de varredura do bagaço de laranja (FIGS. 2.7d e 2.7h) comprovam a heterogeneidade esperada para este subproduto que contém cascas, sementes e membranas do fruto da laranja.

3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os comprimentos de onda da radiação infravermelho (IV) estão situados entre a região do visível e micro-ondas. Entre 4000 e 400 cm^{-1} encontram-se a porção de maior utilidade para análise e identificação de moléculas orgânicas (SILVERSTEIN et al., 1974). Quando a radiação IV interage com a amostra, gera sinais que podem ser observados em um espectro. Determinadas ligações de grupos de átomos dão origem as bandas, que sempre ocorrem em frequências similares, mesmo que em moléculas diferentes. Com isso, é possível prever informações estruturais das moléculas por comparação do espectro com tabelas (KAMNEV et al., 2017).

A Figura 2.8 exibe o espectro de infravermelho obtido para os farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL). Os espectros de FTIR apresentam um grande número de picos, indicando materiais de alta complexidade.

Figura 2.8 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL).



Através da análise comparativa dos espectros, observa-se uma ampla banda de absorção na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} , com pico em 3320 cm^{-1} que podem ser atribuídos aos grupos hidroxila e amino, que correspondem a vibrações de alongamento O-H, devido a interação inter e intra molecular da ligação do H dos compostos poliméricos, associações macromoleculares,

tais como álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, como também em pectina, celulose e lignina, e estiramento N–H, respectivamente (WU et al., 2012). De acordo com Solomons et al. (2013), indica o maior contributo da molécula de água, teoricamente localizado a 3500 cm^{-1} .

Observa-se ainda a existência de bandas em todos os materiais, em torno de 2920 cm^{-1} atribuídas a vibrações do estiramento C–H em cadeias alifáticas ($-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$), que podem pertencer à celulose, lignina ou hemicelulose (FERRAZ et al., 2015) para os subprodutos da cana-de-açúcar, do milho e do malte. Tal estiramento também está presente na molécula de pectina, resultado de acordo com a composição do bagaço de laranja, já que, como citado anteriormente, esse apresenta maior quantidade de pectina dentro das fibras insolúveis.

A presença da hemicelulose pode ser identificada principalmente através do aparecimento do pico relativo à vibração do estiramento do grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) em cetonas, éteres, aldeídos e ácidos carboxílicos, que ocorre próximo a 1700 cm^{-1} . Esta observação é confirmada pela banda 1282 cm^{-1} referente ao grupo acetil ou ligação éster do grupo ácido carboxílico pertencente a hemicelulose e/ou lignina (FAN; DAI; HUANG, 2012).

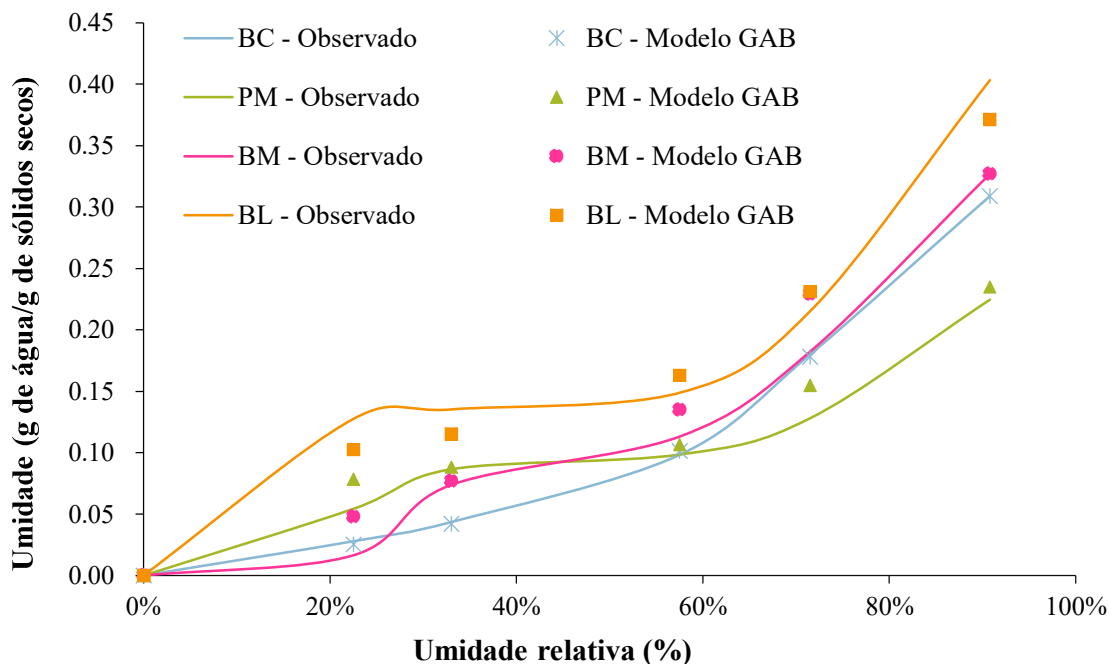
As bandas entre $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, presente em todas as amostras, são características das vibrações $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático, sendo sua presença associada à lignina (FIG. 2.8) (FERRAZ et al., 2015). Na amostra de BL estas bandas também aparecem e podem estar relacionadas aos compostos aromáticos contidos nesta amostra, como o terpeno limoneno (1640 cm^{-1}), presente principalmente na casca da laranja, e aos grupos carboxílicos iônicos ($-\text{COO}^-$) (MARTINS, 2014).

O pico observado a 1135 cm^{-1} para BC, PM e BM pode ser atribuído ao estiramento da ligação C–O de grupos carboxílicos (FONTANA et al., 2016). Já a banda na região de $900\text{-}1162\text{ cm}^{-1}$, com pico em 1037 cm^{-1} , é devido às ligações glicosídicas simétricas C–H e vibracional do grupo C–O–C da celulose.

3.7 Isotermas de sorção de umidade

Os dados experimentais das isotermas de sorção de umidade dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL) estão apresentados na Figura 2.9, juntamente com o modelo GAB ajustado para cada subproduto.

Figura 2.9 - Isotermas de sorção dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL).



Observa-se na Figura 2.9, que os dados experimentais obtidos apresentaram comportamento de umidade de equilíbrio não-linear crescente em função da umidade relativa, configurando, de maneira geral, formato sigmoidal, exceto para o bagaço de cana-de-açúcar (BC), curvas semelhantes foram encontradas por Teixeira et al. (2015) e Costa (2008). Para URs superiores à 80%, o bagaço de laranja (BL) apresentou maior umidade de equilíbrio (0,364 g de água/g de sólidos secos), seguido pelo bagaço de malte (BM) com 0,327 g de água/g de sólidos secos, o bagaço de cana-de-açúcar com 0,305 g de água/g de sólidos secos e a palha de milho com 0,235 g de água/g de sólidos secos.

Ainda na Figura 2.9, observa-se que os modelos de isotermas empregados ajustaram-se aos dados experimentais de equilíbrio para os subprodutos. Este comportamento é característico de produtos higroscópicos. As isotermas de sorção de umidade da maioria dos produtos alimentícios e fibrosos são não-lineares, e geralmente, apresentam formato sigmoidal, sendo classificados como isotermas do tipo II, conforme a classificação de Brunauer (KUMAR; BALASUBRAHMANYAM, 1986). Este tipo de isoterma pode ser classificada em três regiões: uma primeira que corresponde à umidade da monocamada, fortemente limitada na matriz do produto. A segunda que é quase linear, correspondente à água da multicamada; e a terceira

região está relacionada com a água livre disponível para reações químicas (FIORENTIN et al., 2010).

O farelo proveniente da agroindústria do suco de laranja foi o mais higroscópico dos subprodutos, apresentando teores superiores de umidade em toda faixa de UR (0-100%) analisada. Tal resultado está de acordo com os resultados encontrados no item 3.2, onde o bagaço de laranja obteve maior teor de umidade frente aos demais subprodutos. Para todas as amostras nota-se que no intervalo de 30 à 60% de UR a umidade de equilíbrio atingiu um platô, enquanto que um aumento acentuado do teor de umidade é observado em URs superiores a 60%. O mesmo foi observado por Kaderides e Goula (2017) e Garau et al. (2007). Segundo esses autores, a primeira observação pode ser devido ao processo de secagem aplicado aos subprodutos, onde a superfície dos mesmos tornou-se rígida como resultado da formação de uma camada impermeável e dura. Isso causa o fenômeno de endurecimento da superfície, o que geralmente resulta em uma redução na taxa de secagem. Um comportamento semelhante de sorção de umidade em atividades de baixa água foi descrito por Villa-Vélez et al. (2015) para cascas de laranja, onde os autores relataram que o fenômeno de endurecimento dificulta, de certo modo, a liberação e a adsorção de água no material, explicando a adsorção lenta de água em baixas URs. No entanto, o aumento acentuado do teor de umidade nos níveis de umidades relativas superiores à 0,60 pode estar ligado à dissolução gradual de açúcares, resultando numa exsudação completa dos mesmos (GOULA et al., 2008).

Os parâmetros do modelo GAB e os coeficientes de determinação estão resumidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Parâmetros do modelo GAB para os farelos de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja.

Farelo	Parâmetros*					
	R ²	m ₀	k	C	P	ε
Bagaço de cana	0,95	0,14	0,77	0,85	0,00	0,03
Palha de milho	0,96	0,05	0,85	21,31	0,00	0,39
Bagaço de malte	0,98	0,07	0,88	3,76	0,00	0,02
Bagaço de laranja	0,97	0,08	0,74	9458,39	0,00	0,02

* R²: coeficiente de determinação, m₀: valor da monocamada (g de água/g de sólidos), k: calor de sorção das multicamadas, C: constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção da primeira camada, ε: erro relativo, P: desvio percentual médio.

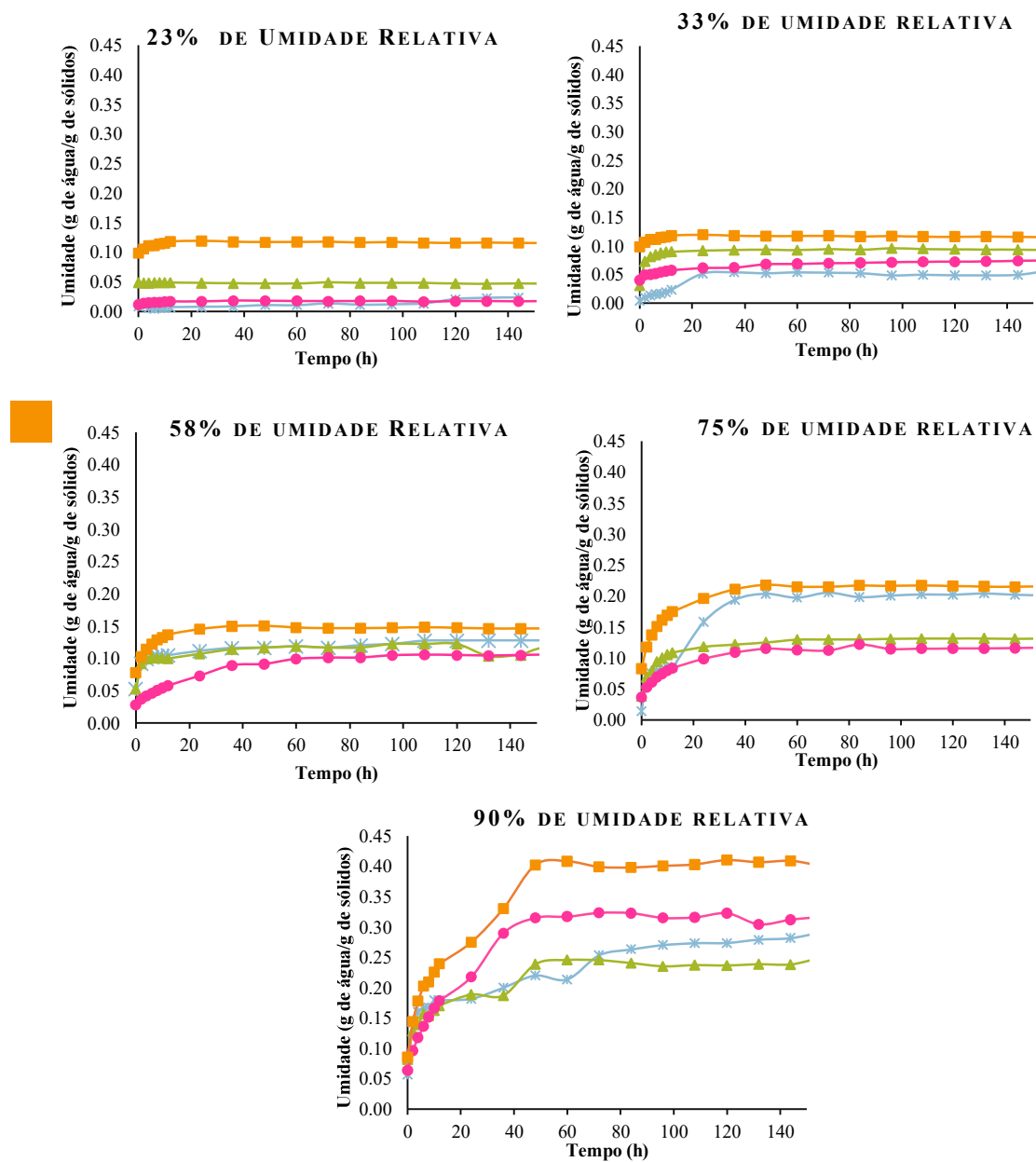
Embora valores altos foram encontrados para o parâmetro C da amostra de bagaço de laranja, números ainda superiores foram encontrados para farinha de jabuticaba (AMBROS, 2013), farinha de babaçu comercial (MATOS et al., 2014). Diferentes métodos de regressão e técnicas de otimização podem ser usados para estimar os parâmetros, o que pode resultar em valores diferentes ou em várias regiões de otimização. Quando isso acontece, os parâmetros podem variar significativamente com base nos valores iniciais no processo de interação, bem como na variação da localização da região ideal. Ao calcular os parâmetros estimados da equação de GAB para algumas isothermas de sorção de colza (*Brassica napus*), Chen e Jayas (1998), tiveram dificuldade em obter convergência para o valor C. Nem o método de Gauss-Newton nem o de Levenberg-Marquardt conseguiram obter o valor de convergência de C. O valor de c sempre se aproximou do infinito, independentemente da técnica numérica utilizada.

De acordo com Telis et al. (2000), o modelo de GAB é considerado o mais versátil disponível na literatura para isothermas de sorção. Além disso, os mesmos autores concluíram que o modelo de GAB representa adequadamente as isothermas de sorção de produtos amiláceos e materiais lignocelulósicos. Todos os valores de erro relativo médio (ε) encontrados foram baixo, indicando ótimo ajuste para o modelo proposto (OYELAD et al., 2008; BASU et al., 2006; CHEN, 2015; LOMAURO et al., 1985). Entretanto, o coeficiente de determinação, também chamado de R^2 , é uma medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado, como a regressão linear, em relação aos valores observados. Quanto mais próximo de 1 estiver o valor do coeficiente de determinação, maior a qualidade do ajustamento (AMIHU; GOYENKO, 2013). Os valores do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,846$) evidenciaram que o modelo GAB era adequado para a montagem dos dados experimentais, conforme relatado anteriormente por outros autores (MALI et al., 2010; MELLO; MALI, 2014). Fica evidente então que, um único parâmetro estatístico não pode ser usado para selecionar o melhor modelo, sendo esse melhor avaliado e com base em múltiplos critérios estatísticos (JAYS, 1993).

3.8 Cinética de sorção de umidade

As curvas da cinética de sorção de umidade dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL) estão apresentadas na Figura 2.10.

Figura 2.10 - Cinética de sorção de umidade dos farelos de bagaço de cana-de-açúcar (✕), palha de milho (▲), bagaço de malte (●) e bagaço de laranja (■) acondicionadas a 23% UR, 33% UR, 58% UR, 75% UR e a 90% UR.



Os valores dos parâmetros R^2 , m_0 , k_1 e k_2 , obtidos pelo ajuste dos dados de cinética pelos modelos de Peleg e de Singh e Kulshrestha, podem ser visualizados na Tabela 2.5.

Nesses modelos, o parâmetro k_1 é relacionado à transferência de massa e é considerado um indicador da taxa de sorção, pois quanto maior o valor de k_1 , menor a velocidade inicial de sorção de umidade. Já o parâmetro k_2 é relacionado à capacidade de sorção de água e, quanto menor seu valor, maior a capacidade de sorção da amostra (TURHAN; SAYAR; GUNASEKARAN, 2002).

Tabela 2.5 - Valores das constantes (m_0 , k_1 e k_2) e do coeficiente de determinação (R^2) das equações de curvas de sorção (modelos de Peleg^(a) e de Singh e Kulshrestha^(b)) para os farelos de bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL) acondicionados sob diferentes umidades relativas.

URE (%)	Amostra	Peleg ^(a)				Singh e Kulshrestha ^(b)			
		R^2	m_0 (g de água/g de sólidos)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (g de água/g de sólidos)	R^2	m_0 (g de água/g de sólidos)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (g de água/g de sólidos)
23	BC	0,95	23,87	-23,86	-1,00	0,95	0,01	1,08	0,00
	PM	0,48	304,47	-304,24	-1,00	0,65	0,22	0,02	0,53
	BM	0,55	24,98	-24,96	-1,00	0,96	0,01	0,01	0,33
	BL	0,36	78,51	-78,39	-1,00	0,94	0,10	0,02	0,60
33	BC	0,82	-1394,90	1394,92	-1,00	0,89	0,00	0,07	0,04
	PM	0,44	0,00	0,07	0,04	1,00	0,03	0,06	1,02
	BM	0,88	192,83	-192,78	-1,00	0,99	0,04	0,03	0,05
	BL	0,38	110,76	-110,64	-1,00	0,96	0,08	0,04	0,62
58	BC	0,75	-152,52	152,62	-1,00	0,97	0,06	0,07	0,30
	PM	0,78	-273,21	273,28	-1,00	0,96	0,03	0,07	0,22
	BM	0,83	-671,38	671,44	-1,00	1,00	0,03	0,09	0,05
	BL	0,57	244,37	-244,24	-1,00	0,99	0,08	0,07	0,31
75	BC	0,67	398,13	-398,06	-1,00	0,95	0,05	0,08	0,75
	PM	0,68	-49,38	49,47	-1,00	1,00	0,03	0,09	0,25
	BM	0,75	-313,02	313,13	-1,00	0,99	0,01	0,13	0,11
	BL	0,70	295,06	-294,89	-1,00	1,00	0,08	0,14	0,17
90	BC	0,89	-1,00	-234,20	-1,00	0,96	0,12	0,21	0,03
	PM	0,76	-261,37	261,53	-1,00	0,98	0,06	0,16	0,09
	BM	0,74	-784,21	784,39	-1,00	0,99	0,09	0,30	0,07
	BL	0,79	615,25	-615,02	-1,00	0,99	0,09	0,35	0,07

^(a) $m(t)=m_0+t+k_1+(k_2 \cdot t)$; m: umidade no tempo t, m_0 : umidade no tempo 0, k_1 : constante de taxa, k_2 : constante de capacidade de absorção de água.

^(b) $m(t)=m_0+((k_1 \cdot k_2 \cdot t)/(k_2 \cdot t+1))$; m: umidade no tempo t, m_0 : umidade no tempo 0, k_1 : constante de taxa, k_2 : constante de capacidade de absorção de água.

A sorção de umidade das amostras foi mais rápida até as primeiras 40 horas de armazenamento, após esse intervalo, menores quantidades de água foram adsorvidas conforme o aumento de tempo. Observou-se que após 24 horas de armazenamento, o teor de umidade das amostras armazenadas sob URs de 23 e 33% alcançou um platô, indicando o equilíbrio entre a amostra e a UR de armazenamento. Para as amostras armazenadas sob UR de 58% esse equilíbrio foi atingido após 36 horas e para UR de 75 e 90% o platô foi atingido após 72 horas. Quanto aos subprodutos, o farelo de bagaço de laranja mostrou a maior capacidade de adsorção de água quando armazenadas sob todas as URs.

Em relação aos modelos usados para tratamento das curvas de cinética, o modelo de Singh e Kulshrestha obteve os melhores ajustes ($R^2 > 0,65$) comparado ao modelo de Peleg ($R^2 > 0,36$), conforme observado na Tabela 2.5.

Dentre as amostras de farelos dos diferentes subprodutos, o bagaço de cana-de-açúcar teve menor adsorção nas URs 23 e 33%, nas URs de 58% e 75% a menor adsorção observada foi para o bagaço de malte, e para 90% de UR o farelo de palha de milho apresentou menor adsorção. Esses resultados são confirmados pelos valores de monocamada (m_0) obtidos (ver Tabela 2.5) pelo modelo de Singh e Kulshrestha, onde tais amostras apresentaram os menores valores neste parâmetro. Porém, os valores de k_1 e k_2 não foram coerentes para todas as umidades observadas.

Destaca-se ainda que o aumento da umidade relativa ocasionou um aumento na capacidade de sorção de água, demonstrando que a transferência de massa nos filmes é facilitada pelo aumento da umidade no ambiente de condicionamento.

4. CONCLUSÃO

A utilização de recursos naturais e renováveis é muito importante para a construção de uma sociedade economicamente viável e ambientalmente correta. As matérias-primas analisadas no presente trabalho: bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja, são abundante e altamente propícias para produção de novos materiais.

A caracterização físico-química dos diferentes farelos evidenciou que no geral por terem alto teor de fibras, todos os subprodutos são promissores para uso como reforço em materiais poliméricos. Ademais, como comprovada pela análise de microscopia eletrônica, todos os farelos são constituídos por estruturas de diferentes formas e tamanhos, contendo saliências e

reentrâncias. Tal característica pode colaborar no desenvolvimento de compósitos mais resistentes, uma vez que ocorre a junção das fibras à matriz. Todos os subprodutos apresentaram baixos valores de densidade, o que demonstra um potencial uso desses materiais como reforço em compósitos de baixa densidade, a exemplo do poliestireno expandido, sendo possível a fabricação de estruturas leves e resistentes para diversas aplicações, principalmente na indústria de embalagens. No entanto, devem ser realizados estudos específicos que confirmem a capacidade desses subprodutos agroindústrias para este tipo de aplicação, bem como otimizar as condições de processos que favoreçam sua utilização.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOUA, E.; ALLOGNON-HOUESSOU, E.; ADJOVI, E.; TOGBEDJI, B. Thermal conductivity of composites made of wastes of wood and expanded polystyrene. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 557-562, 2013.

AHMED, S. A.; MSTAFA, S. A. Utilization of orange bagasse and molokhia stalk for production of pectinase enzyme. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, p. 449-456, 2013.

ALMEIDA, A. R. **Compostos bioativos bo bagaço de malte: fenólicos, capacidade antioxidante in vitro e atividade antibacteriana**. 76 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

ALVES, M. J.; CAVALCANTI, I. V.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 119–127, 2016.

AMBROS, L. **Isotermas de sorção de farinha de jabuticaba: determinação experimental e avaliação de modelos matemáticos**. 109 f. 2013. Trabalho de diplomação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

AMIHUD, Y.; GOYENK, R. Mutual fund's R2 as predictor of performance. **Review of Financial Studies**, v. 26, p. 667-694, 2013.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. 18th ed. Washington, USA: AOAC, 2005.

BAMFORTH, C. W. Malting technology and the uses of malt, in: PORTO, P.D. **Tecnologia de fabricação de malte: uma revisão**. Porto Alegre, 2001.

BARCIA, M. T.; PERTUZATTI, P. B.; JACQUES, A. C.; GODOY, H. T. Bioactive compounds, antioxidant activity and percent composition of jambolão Fruits (*Syzygium cumini*). **The Natural Products Journal**, v. 2, p. 2210–3155, 2012.

BARL, B.; BILIADERIS, C. G.; MURRAY, D.; MACGREGOR, A. W. Combined chemical and enzymic treatments of corn husk lignocellulosics. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 56, n. 2, p. 195–214, 1991.

BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for Sorption Isotherms for Foods: A Review. **Drying Technology**, v. 24, p. 917–930, 2006.

BEN ABDELAALI, S.; PÉREZ, C. D.; FISSORE, E. N.; DE'NOBILI, M. D. ROJAS, A. M. Carotenoids and colour diversity of traditional and emerging Tunisian orange cultivars (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck). **Scientia Horticulturae**, v. 227, p. 296–304, 2018.

BENELLI, P. Agregação de valor ao bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) mediante obtenção de extratos bioativos através de diferentes técnicas de extração. 233 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2010.

BERNHARDT, D. C.; PÉREZ, C. D.; FISSORE, E. N.; DE'NONILI, M. D.; ROJAS, A. M. Pectin-based composite film: Effect of corn husk fiber concentration on their properties. **Carbohydrate Polymers** v. 164, p. 13–22, 2017

BIZOT, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms. IN: Jowit, R.; Escher, F.; Hallstrom, B.; Meffert, H. F. T.; Spiess W. E. L.; Vos, G. (Ed.) **Physical Properties of Foods**. **Applied Science Publishers**, p. 27-41, 1984.

BRASIL, Leis, decretos etc.; Instrução Normativa nº 13, de 29/06/2005, Diário Oficial da União: Brasília, 2005.

BOARETTO, L. F. Análise do transcrito e proteoma do colmo de cana-de-açúcar relacionada ao metabolismo da sacarose. 178 f. 2012. Dissertação (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, 2012.

CARVALHO, G. G. P.; PIRES, A. J. V.; VELOSO, C. M.; MAGALHÃES, A. F.; FREIRE, M. A. L.; SILVA, F. F.; SILVA, R. R.; CARVALHO, B. M. A. Valor nutritivo do bagaço de

cana-de-açúcar amonizado com quatro doses de uréia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, p. 125–132, 2006.

CASTRO FILHO, M. A.; BARBOSA, M. A. A. F.; OLIVEIRA, R. L.; BAGALDO, A. R.; GASTAL, D. W. Valor nutritivo da palha de milho verde para bovinos. **Rev. Bras. Saúde Prod. Animal**, v. 8, p. 112–121, 2007.

CERVEJA DIMANTINA. **Cervejas**. Disponível em: <
<http://cervjadiamantina.com.br/cervejas-artesanais/>>. Acesso em: 12 janeiro 2018.

CHEN, P. **Material Science and Engineering**: Proceedings of the 3rd Annual 2015 International Conference on Material Science and Engineering. CRC Press, Guangzhou, Guangdong, China, 2015.

CHEN, C.; JAYS, D. S. Evaluation of the GAB equation for the isotherms of agricultural products. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 41, p. 1755–1760, 1998

COMPÊNDIO BRASILEIRO DE ALIMENTAÇÃO ANIMAL. São Paulo:
Sindirações/Anfal. Campinas: CNBA/SDRMA. 2005.

COSTA, J. M. G. Caracterização física, secagem (fritura e leito fixo) e isoterma de dessorção do bagaço de cana. 121 f. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) - Universidade Federal de Lavras, 2008.

DIAS, F. M.; LAHR, F. A. R. Estimativa de propriedades de resistência e rigidez da madeira através da densidade aparente. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, n. 65, p. 102–113, 2004.

DE MORAES CRIZEL, T.; JABLONSKI, A.; RIOS, A. O.; RECH, J.; FLÔRES, S. H. Dietary fiber from orange byproducts as a potential fat replacer. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53, p. 9–14, 2013.

DU, S.; LI, H.; LI, B.; LIU, M.; ZHAN, H. Characteristics and properties of cellulose nanofibers prepared by TEMPO oxidation of corn husk. **BioResources**, v. 11, p. 5276–5284, 2016.

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526–536, 2017.

FAN, M.; DAI, D.; HUANG, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. **Fourier Transform - Materials Analysis**, p. 45–68, 2012.

FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; FERNÁNDEZ-GINÉS, J. M.; ALESON-CARBONELL, L.; SENDRA, E.; SAYAS-BARBERÁ, E.; PÉREZ-ALVAREZ, J. A. Application of functional citrus by-products to meat products. **Trends in Food Science and Technology**, v. 15, n. 3–4, p. 176–185, 2004.

FERNANDEZ, M.; BORROTO, B.; RODRIGUEZ, J. L.; BELTRAN, G. Dietary fibre from cane bagasse: a new alternative for use of these residues. **Alimentaria**, v. 277, p. 37–38, 1996.

FERRAZ, A. I.; AMORIM, C.; TAVARES, T.; TEIXEIRA, J. A. Chromium(III) biosorption onto spent grains residual from brewing industry: equilibrium, kinetics and column studies. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 5, p. 1591–1602, 2015.

FIORENTIN, L. D.; MENON, B. T.; BARROS, D. T. D. de; PEREIRA, N. C.; LIMA, O. C. M.; MODENES, A. N. Sorption isotherm of agricultural residue of orange bagasse | Isotermas de sorção do resíduo agroindustrial bagaço de laranja. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 6, p. 653–659, 2010.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVERIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 480–488, 2013.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; WATANABE, J. M. T. A.; PIETROBELLI, G. G. L. Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 329–336, 2016.

FONTANA, I. B.; PETERSON, M.; CECHINEL, M. A. P. Utilização de resíduo da indústria cervejeira na bio sorção de íons metálicos presentes em águas subterrâneas. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...** UFSCar, São Paulo, 2017.

FREITAS, A. W. de P.; ROCHA, F. C.; ZONTA, A.; FAGUNDES, J. L.; FONSECA, R.; ZONTA, M. C. M.; MACEDO, F. L. Consumo de nutrientes e desempenho de ovinos alimentados com dietas à base de cana-de-açúcar hidrolisada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 11, p. 1569–1574, 2008.

GARAU, M. C.; SIMAL, S.; ROSSELLO, C.; FEMENIAM, A. Effect of air-drying

temperature on physico-chemical properties of dietary and antioxidant capacity of orange (Citrus aurantium v. Canoneta) by-products. **Food Chemistry**, v. 104, p. 1014-1024, 2007.

GAYA, LG; FERRAZ, JBS. Aspectos genético-quantitativos da qualidade da carne em frangos. **Ciência Rural**, Santa Maria. v.36, n.1, p. 439-356, 2006.

GUILHERME, A. A.; Dantas, P. V. F.; Santos, E. S.; Fernandes, F. A. N.; Macedo, G. R. Evaluation of composition, characterization and enzymatic hydrolysis of pretreated sugar cane bagasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 23–33, 2015.

GOULA, A. M.; KARAPANTSIOS, T. D.; ACHILIAS, D. S.; ADAMOPOULOS, K. G. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 73-83, 2008.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G. da; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407–415, 2009.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 77, p. 1–25, 2015.

HUNTERLAB. **Application note: CIE L* a* b* color scale**. Virginia, v. 8, n. 7, 1996. Acesso em 12 de janeiro de 2018. On line. Disponível na internet: http://www.hunterlab.com/color_theory.php

JAUHARI, N.; MISHRA, R.; THAKUR, H. Natural Fibre Reinforced Composite Laminates - A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 2868–2877, 2015.

JAYAS, D.S.; MAZZA, G. Comparison of five, three-parameter equation for description of adsorption data of oats. **Transactions of the ASAE**, v. 36, p. 119–125, 1993.

KADERIDES, K.; GOULA, A. M. Development and characterization of a new encapsulating agent from orange juice by-products. **Food Research International** v. 100, p. 612–622 , 2017.

KAMNEV, A. A.; TUGAROVA, A. V.; DYATLOVA, Y. A.; TARANTILIS, P. A.; GRIGORYEVA, O. P.; FAINLEIB, A. M.; DE LUCA, S. Methodological effects in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy: Implications for structural analyses of biomacromolecular samples. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular**

Spectroscopy, 2017.

KANAUCHI, O.; MITSUYAMA, K.; ARAKI, Y. Development of a functional germinated barley foodstuff from brewer's spent grain for the treatment of ulcerative colitis. **Journal of the American Society of Brewing Chemists** v. 59, p. 59-62, 2001.

KANITCKAR, Y. M.; KULKAMI, A. P.; WANGIKAR, K. S. Characterization of Glass Hybrid composite: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, p. 9627–9630, 2017.

KOBAYASHI, S. Green Polymer Chemistry: Recent Developments. In: PERCEC, V. (Ed.). . **Hierarchical Macromolecular Structures: 60 Years after the Staudinger Nobel Prize II**. Cham: Springer International Publishing, 2013. p. 141–166.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 5, p. 1008–1014, 2005.

KUMAR, K. R.; BALASUBRAHMANYAM, N. Moisture sorption and the applicability of the Brunauer-Emmett-Teller equation for some dry food products. **Journal of Stored Products Research**, v. 22, n. 4, p. 205–209, 1986.

LAYCOCK, B. et al. Lifetime prediction of biodegradable polymers Bronwyn. **Progress in Polymer Science Lifetime prediction of biodegradable polymers**, v. 71, p. 144–189, 2017.

LEE, C. G.; KIM, J.; SONG, P.; CHOI, G.; KANG, Y.; CHOI, M.; Decomposition characteristics of residue from the pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 1, p. 133–137, 2003.

LICHTENTHALER, H. K. Clorophylls and carotenoids: pigmentes of photosynthetic biomembranes. **Method Enzimol**, v. 148, n. 22, p. 346-382, 1987.

LOMAURO, C.J.; BAKSHI, A.S.; LABUZA, T.P. Moisture transfer properties of dry and semi moist foods. **Journal of Food Science**, v. 50, p.397-400, 1985.

MACAGNAN, F. T.; SANTOS, L. R.; ROBERTO, B. S.; MOURA, F. A.; BIZZANI, M.; SILVA, L. P. Biological properties of apple pomace, orange bagasse and passion fruit peel as alternative sources of dietary fibre. **Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre**, v. 6, n. 1, p. 1–6, 2015.

MALATHI, A. N.; SANTHOSH, K. S.; UDAYKUMAR, N. Recent trends of Biodegradable polymer: Biodegradable films for Food Packaging and application of Nanotechnology in Biodegradable Food Packaging. **Current Trends in Technology and Science**, v. 3, n. 2, p. 73–79, 2014.

MALI, S.; DEBIAGE, F.; GROSSMANN, M. V. E; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 353–359, 2010.

MARTIN, F. J. C. D. Sistemas de libertação controlada de óleos essenciais : avaliação por espectroscopia de infravermelho. 58 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química - Universidade do Porto, Porto, 2014.

MASRI, T.; OUNIS, H.; SEDIRA, L.; KACI, A.; BENCHABANE, A. Characterization of new composite material based on date palm leaflets and expanded polystyrene wastes. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 410–418, 2018.

MATHIAS, T. R. S.; MELLO, P. P. M. DE; SERVULO, E. F. C. **Caracterização De Resíduos Cervejeiros**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...** São Paulo: Blucher, 2015.

MATOS, E. N. V.; SAMPAIO, R. M.; PAULA, M. L. Determinação das isotermas de adsorção e do calor de sorção de farinha de babaçu comercial. **Caderno Pesquisa**, v. 21, p. 1-9, 2014.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

MENDONÇA, K.; JACOMINO, A. P.; MELHEM, T. X.; KLUGE, R. A. Concentração de etileno e tempo de exposição para desverdecimento de limão ‘Siciliano’. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, p. 179- 183, 2003.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Brewers’ spent grain: Generation, characteristics and potential applications. **Journal of Cereal Science**, v. 43, n. 1, p. 1–14, 2006.

NAGY, S.; SHAW, P. E.; VELDHUS, M. K. Citrus science and technology. Westport: Avi, 1977. v. 1.

NEIVA JUNIOR, A. P.; SILVA FILHO, J. C.; VON TIESENHAUSEN, I. M. E. V.;

ROCHA, G. P.; CAPPELLES, E. R.; COUTO FILHO, C. C. C. Efeito de diferentes aditivos sobre os teores de proteína bruta, extrato etéreo e degestibilidade de silagem de maracujá. **Ciências Agrotécnicas**, v. 31, p. 871–875, 2007.

NEUMANN, M.; UENO, R. K.; PERUSSOLO, L. F.; GHELLER, L. F. M.; POCZYNEK, M.; BARCELLOS, J. O.; BUMBIERIS JUNIOR, V. H. Introduction of sugar cane bagasse pellets in diets devoid of long fiber for feedlots finished steers. **Semina: Ciencias Agrarias**, v. 37, n. 5, p. 3305–3316, 2016.

PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, p. 1216-1219, 1988.

PEREIRA DA SILVA, J. S.; FARIAS DA SILVA, J. M.; SOARES, B. G.; LIVI, S. Fully biodegradable composites based on poly(butylene adipate-coterephthalate)/peach palm trees fiber. **Composites Part B**, v. 129, p. 117-123, 2017.

PINHEIRO, C. L.; TARANTO, O. P.; TOMAZ, E. Study of volatile organic compounds (VOCs) emitted by orange bagasse drying process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 114, p. 16-24, 2018.

POLETTI, M.; DETTENBORN, J.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. **Waste Management**, v. 31, p. 779-784, 2011.

REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Progress in Polymer Science Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10–11, p. 1653–1689, 2013.

RINCON, A. M.; VASQUEZ, A.; PADILLA, M.; Fanny, C. Composicion quimica y compuestos bioactivos de las harinas de cascara de naranja (*Citrus sinensis*), mandarina (*Citrus reticulata*) y toronja (*Citrus paradisi*) cultivadas en Venezuela. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.55, p. 305-310, 2005.

ROMÃO, D. R. **Potencial de fibras de resíduo agrícola: palha de milho (*Zea mays* L.) para produção de celulose**. 46 f. 2015. Monografia (Bacharelado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SALAZAR, R. S. F.; PINTO DA SILVA, M. S. C. **Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...** COBEQ - IC, 2005, Foz do Iguaçu, 2005.

SAFRI, S. N. A.; SULTAN, M. T. H.; JAWAID, M.; JAYAKRISHNA, K. Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: A review, **Composites Part B**, v. 133, p. 112-121, 2018.

SALAZAR, R. F. S.; SILVA, G. L. P.; SILVA, M. L. C. P. **Estudo da composição da palha de milho para posterior utilização como suporte na preparação de compósitos**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2005.

SANTOS, M.; JIMPENEZ, J. J.; BARTOLOMÉ, B.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; NOZAL, M. J. Variability of brewer's spent grain within a brewery. **Food Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 17–21, 2003.

SHAH, J.; JAN, M. R.; ADNAN. Metal decorated montmorillonite as a catalyst for the degradation of polystyrene. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 80, p. 391–398, 2017.

SILVA, A. E. M.; LIRA, A. T.; FERREIRA, M. A.; BARROS, L. J. A.; MELO, T. T. B.; SIQUEIRA, T. D. Q.; SOARES, L. F. P.; COSTA, C. T. F. Bagaço de cana-de-açúcar como volumoso exclusivo em dietas para ovinos Sugar. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 16, p. 118–129, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. L.; MORRIL, T. C. – Spectrometric Identification of organic compounds, 3 ed., New York, John Wiley e Sons, 1974.

SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains. **Journal of Food Science**, v. 52, p. 1538-1544, 1987.

SOCRATES, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. 3. ed. London: John Wiley & Sons, 2004.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. Organic Chemistry. New York: Wiley, 2013.

SOXHLET, F. Die gewichtsanalytische bestimmung des milchfettes. **Polytechnisches Journal**, v. 232, p. 461-465, 1879.

Oyelad, O. J.; Tunde-Akintunde, T. Y.; Igbeka, J. C.; OKE, M. O.; RAJY, O Y. Modelling moisture sorption isotherms for maize flour. **Journal of Stored Products Research**, v. 44, p. 179–185, 2008.

TELIS, V. R.; GABAS, A. L.; MENEGALLI, F. C.; TELIS-ROMERO, J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, v. 343, n. 1–2, p. 49–56, 2000.

TEIXEIRA, L. P.; ANDRADE, E. T.; ESPÍNDOLA, J. Z.; PEREIRA, R. G. Determinação do equilíbrio higroscópico e do calor isostérico do bagaço de cana-de-açúcar. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v.35, p.555-566, 2015.

TURHAN, M.; SAYAR, S.; GUNASEKARAN, S. Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 53, p. 153–159, 2002.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI, F. M.; DALL'ANTÂNIA, L. H.; URBANO, A. YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F. MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1302–1310, 2012.

VILLA-VÉLEZ, H. A.; DE SOUZA, S. J. F.; PUMACAHUA-RAMOS, A.; POLACHINI, T.; TELIS-ROMERO, J. Thermo-dynamic properties of water adsorption from orange peels. **Journal of Bioenergy and Food Science**, v. 2, p. 72-81, 2015.

WAHLANG, B. **Utilization of sugarcane bagasse fibre in functional food formulations**. 151 f. 2011. Dissertação (Master of Science (Agriculture)). Department Of Food Science and Nutrition - University of Agricultural Sciences, Bengaluru, 2011.

WU, Y.; JIANG, L.; WEN, Y. J.; ZHOU, J. X.; FENG, S. Biosorption of Basic Violet 5BN and Basic Green by waste brewery's yeast from single and multicomponent systems. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 510–521, 2012.

YANG, X.; HAN, F.; XU, C.; JIANG, S.; HUANG, L.; LIU, L.; XIA, Z. Effects of preparation methods on the morphology and properties of nanocellulose (NC) extracted from corn husk. **Industrial Crops & Products**, v. 109, p. 241–247, 2017.

ZHANCHETTA, A.; FREITAS DOS SANTOS, A. C.; XIMENES, E.; NUNES, C. C. C.; BOSCOLO, M.; GOMES, E.; LADISCH, M. R. Temperature dependent cellulase adsorption on lignin from sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 252, p. 143–149, 2018.

ZINI, E.; SCANDOLA, M. Green Composites: An Overview. **Polymer composites**, v. 31, p. 1905–1915, 2011.

CAPÍTULO 3

PRODUÇÃO DE BANDEJAS BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MANDIOCA REFORÇADAS COM SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS

RESUMO

Atualmente, bandejas de uso único, feitas a partir de poliestireno expandido (EPS), um termoplástico a base de petróleo, tem sido uma questão de grande preocupação ambiental. Apesar da leveza desse material, esse ocupa grande volume em aterros, não sendo biodegradável e possuindo difícil reciclabilidade. A poluição ambiental causada por esses produtos levou a um maior interesse no desenvolvimento de bandejas biodegradáveis produzidas a partir de recursos renováveis. O Brasil detém a maior biodiversidade do planeta, possuindo uma grande abundância de recursos naturais renováveis que podem ser utilizados como matriz e componentes de reforço em materiais biodegradáveis. O aproveitamento de matérias primas renováveis, como os resíduos e subprodutos agroindustriais é de grande interesse e relevância, considerando o volume de biomassa gerado e a demanda de polímeros de origem petroquímica. Portanto, o objetivo deste trabalho foi produzir bandejas biodegradáveis à base de amido e bagaço de cana-de-açúcar, como componentes majoritários, adicionadas de palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja. Uma solução de amido gelatinizado foi utilizada como agente ligante. As bandejas biodegradáveis foram caracterizadas quanto à microestrutura, solubilidade em água, grupos funcionais, propriedades físicas, mecânicas e ópticas, e comparadas às bandejas de EPS convencionais. O processo de produção das bandejas foi feito através da secagem da mistura de subprodutos agroindustriais com a solução de amido sobre um suporte. As bandejas produzidas apresentaram espessuras em torno de 3,505 e 4,213 mm, densidade na faixa de 0,12 e 0,21 g/cm³ e solubilidade em água entre 18,67 e 33,94%. As micrografias ópticas indicaram que houve uma boa distribuição das fibras dos subprodutos em toda a matriz, evidenciando a homogeneidade do material. Todas as bandejas, quando armazenadas sob médias e elevadas umidades relativas, apresentaram alta capacidade de sorção de água. A adição de subprodutos agrícolas influenciou a resistência, tornando os materiais mais rígidos em comparação ao isopor. Esses resultados mostraram que os subprodutos fibrosos da agroindústria apresentam grande potencial para serem utilizados na produção de bandejas biodegradáveis.

Palavras-chave: compósitos, FTIR; propriedades mecânicas; biodegradação.

1. INTRODUÇÃO

As principais características dos plásticos originados a partir de resinas derivadas do petróleo incluem o baixo custo, a facilidade de processamento, ampla aplicabilidade e durabilidade. Porém, por serem materiais hidrofóbicos, não permitem a rápida ação microbiana levando, portanto, centenas de anos para se decompor (BROCKHAUS; PETERSEN; KERSTEN, 2016).

Dentre as embalagens plásticas semirrígidas, as mais conhecidas são aquelas fabricadas a partir de poliestireno expandido (EPS) no formato de bandejas ou pequenas caixas. Essas embalagens apresentam alta resistência mecânica, bom isolamento térmico, baixa densidade, além do custo acessível de produção (MELLO; MALI, 2014). No entanto, após o descarte da embalagem, o acúmulo de EPS na natureza representa um grande problema ambiental, uma vez que sua degradação por microrganismos ocorre lentamente, podendo chegar a 200 anos (CASTIGLIONI et al., 2017).

O uso de materiais biodegradáveis consiste numa alternativa aos materiais anteriormente citados, uma vez que, quando descartados no ambiente, são facilmente degradados em compostos mais simples que podem ser metabolizados por microrganismos como bactérias, leveduras e fungos (TSIROPOULOS et al., 2015). Entre esses materiais, os derivados de recursos renováveis, como por exemplo o amido, têm recebido grande atenção, uma vez que podem combinar benefícios ambientais e funcionais.

A baixa resistência mecânica e a alta hidrofiliabilidade são as maiores limitações para a aplicação do amido na produção de embalagens semirrígidas. A fim de melhorar essas características, plastificantes e outros aditivos, como fibras, proteínas e lipídeos são adicionados à mistura de amido e água (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

Vários autores relataram a melhora das propriedades mecânicas de embalagens de amido com adição de diferentes tipos de fibras advindas de diferentes subprodutos agroindustriais, tais como bagaço de cana-de-açúcar (ABDEL HAKIM et al., 2011; CRUZ-TIRADO et al., 2017; DEBIAGI et al., 2011; DEBIAGI; MARJORIE MARIM; MALI, 2014; MALI et al., 2010; VERCELHEZE et al., 2012), de trigo (BÉNÉZET et al., 2012; CARR et al., 2006), milho (CINELLI et al., 2006; POLAT et al., 2013), malte (MELLO; MALI, 2014), pseudocaule de bananeira (JACOMETTI; OLIVEIRA; YAMASHITA, 2014; JANDAS et al., 2012), casca de coco (KOCAMAN, 2017; FARAH, 2015; MACEDO et al., 2010), entre outros.

Com base no exposto, o presente trabalho propôs produzir e caracterizar bandejas biodegradáveis utilizando amido de mandioca e subprodutos agroindustriais (bagaços de cana-de-açúcar, palha de milho, malte e laranja) para produção de embalagens semirrígidas. Tais matérias primas atuarão como alternativa ao uso de resinas derivadas do petróleo, contribuindo para a redução do impacto ambiental gerado com a eliminação de resíduos plásticos não biodegradáveis. Deste modo, objetivou-se estudar a influência da concentração de subprodutos fibrosos sob as propriedades de bandejas biodegradáveis, bem como comparar essas propriedades com as bandejas de poliestireno expandido.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O amido de mandioca utilizado no presente trabalho foi adquirido no comércio local da cidade de Diamantina, Minas Gerais (AMAFIL Indústria e Comércio de Alimentos Ltda., Paraná – Brasil). Os farelos foram preparados a partir de bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja, de acordo com a metodologia descrita no item 2.2 do Capítulo 2. Os demais reagentes utilizados no decorrer do projeto são de grau analítico.

2.2 Métodos

2.2.1 Produção das bandejas

As bandejas foram obtidas por processo de moldagem manual. Primeiramente a solução de amido (6%, em base seca, b.s.) foi homogeneizada em um agitador magnético (Tecnal, modelo TE-0851, Brasil) durante 30 minutos e, em seguida, aquecida até a temperatura de processo mantendo agitação suave para evitar a formação de bolhas. Quando a solução atingiu 80°C foi adicionado o glicerol como plastificante (previamente dissolvido em água destilada) e mantido a temperatura constante durante 15 minutos. A concentração de glicerol utilizada foi de 22,5% (g/100 g de amido) para todas as embalagens.

A seguir, a solução filmogênica de amido foi misturada ao farelo de cana-de-açúcar, estando esse subproduto presente em todas as formulações, como mostrado na Tabela 1.3.

Tabela 3.1 - Composição das formulações empregadas na produção das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar (BC) reforçadas com subprodutos agroindustriais.

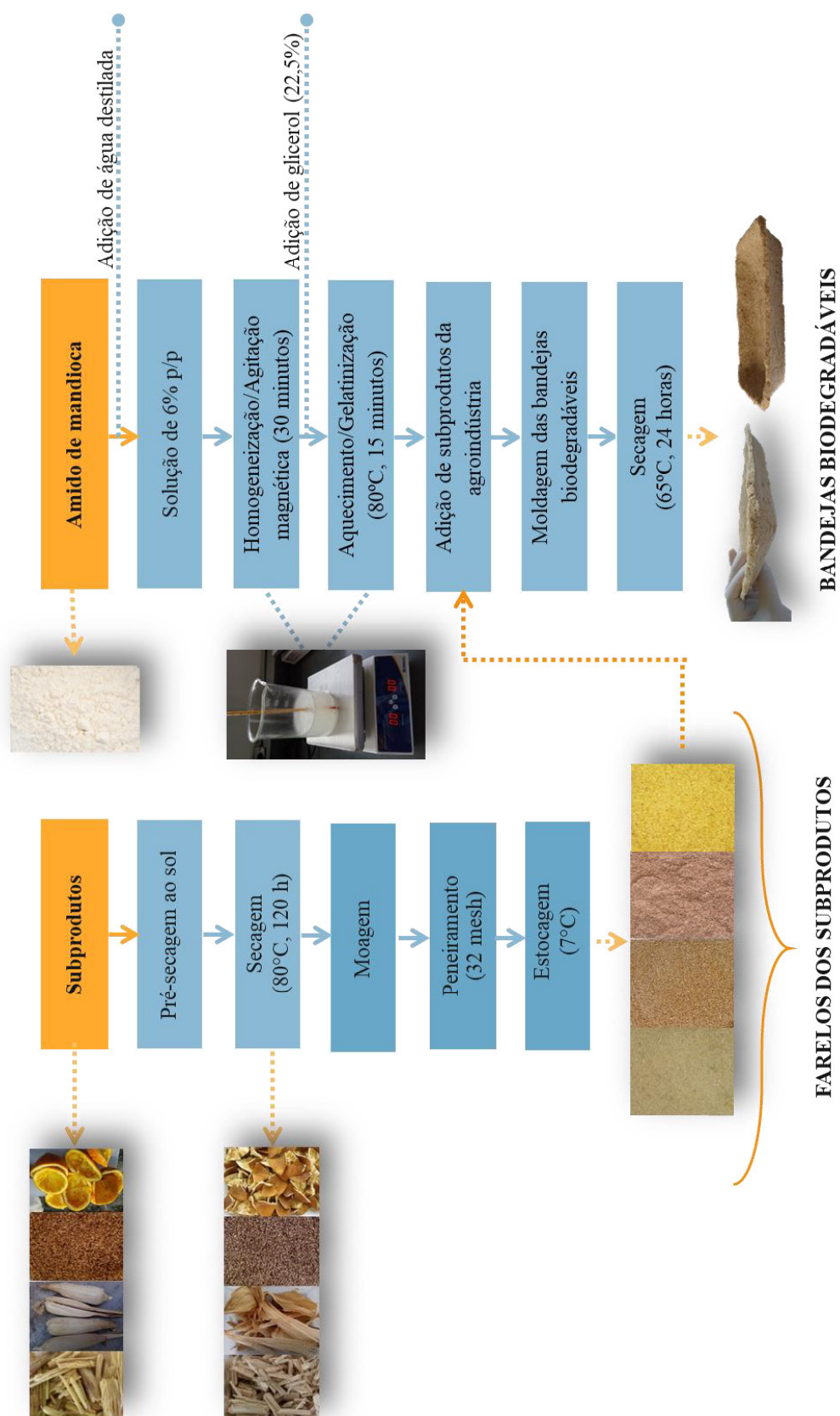
Formulações*	Solução de amido 6% (em b.s.)		Bagaço de cana-de-açúcar (g)	Subproduto empregado	Teor de subproduto (g)
	Amido (g)	Água (g)			
Controle	6,803	81,667	1,531	-	-
PM10	6,803	81,667	1,531	Palha de milho	2
PM20	6,803	81,667	1,531	Palha de milho	4
PM30	6,803	81,667	1,531	Palha de milho	6
BM10	6,803	81,667	1,531	Bagaço de malte	2
BM20	6,803	81,667	1,531	Bagaço de malte	4
BM30	6,803	81,667	1,531	Bagaço de malte	6
BL10	6,803	81,667	1,531	Bagaço de laranja	2
BL20	6,803	81,667	1,531	Bagaço de laranja	4
BL30	6,803	81,667	1,531	Bagaço de laranja	6

* Bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM) e bagaço de laranja (BL).

A formulação constituída por solução filmogênica (amido/água/glicerol) e farelo de cana-de-açúcar foi denominado controle. As demais formulações foram obtidas através da adição dos demais farelos de subprodutos à formulação padrão, substituindo-se a concentração de farelo de cana nas proporções de 10, 20 e 30%. Ao final, foram obtidos 10 tipos de bandejas: controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

A mistura de amido/farelo (100 g) foi vertida em placas quadradas de isopor (15 x 15 cm). A quantidade da mistura colocada nas placas foi determinada em ensaios preliminares a fim de obter uma espessura constante. O controle deste parâmetro é fundamental dado sua influência nas propriedades das embalagens (SOBRAL, 2000). As misturas foram submetidas à desidratação em estufa de secagem a 65°C por 24 horas (Modelo MA-SL-100, Solab, Brasil). O processo de produção das bandejas biodegradáveis acima descrito é apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fluxograma de produção das bandejas biodegradáveis.



2.2.2 Caracterização das bandejas

2.2.2.1 Espessura

A espessura das embalagens foi medida com o auxílio de um micrômetro digital (Modelo Digimatic Micrometer Series 293 MDC-Lite, Mitutoyo Corporation, Japão), com sensibilidade de $\pm 0,001$ mm, em dez pontos aleatórios. A média dos 10 pontos aleatórios foi considerada como resposta ao teste.

2.2.2.2 Densidade

Para a determinação da densidade, amostras das bandejas foram cortadas em quadrados de 25 x 25 mm e a espessura das mesmas foi medida. As amostras foram secas a 105°C por 24 h e após esse período foram pesadas. A densidade foi calculada em função da razão entre a massa e o volume (espessura x área) da bandeja. A densidade foi avaliada em triplicata e os dados foram relatados como valores médios.

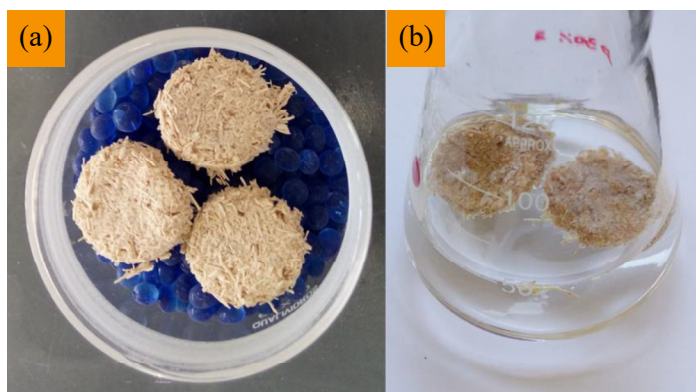
2.2.2.3 Umidade

Foram coletadas amostras de bandejas após o período de condicionamento a 25°C e 58% UR durante 48 horas para determinar o conteúdo de umidade. Empregou-se o método padrão da ASTM G160-03 e a análise foi conduzida em triplicata.

2.2.2.4 Solubilidade em água

A determinação da solubilidade das bandejas foi conduzida segundo a metodologia descrita por Gontard et al. (1992), na qual três discos de cada amostra de massa seca inicial conhecida e com 25 mm de diâmetro foram imersos em 50 mL de água destilada a 25°C por 24 horas, sob agitação esporádica, como mostra a Figura 3.2.

Figura 3.2 - Discos sob processo de secagem em sílica gel (a) e, posterior imersão dos mesmos em água para teste de solubilidade (b).



Posteriormente, a matéria sólida insolúvel foi obtida por filtração e levada a secagem em estufa a 105°C por 24 horas para determinação da massa seca final da amostra. As análises foram realizadas em quadruplicata e a solubilidade foi calculada conforme a Equação 3.1:

$$\%S = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \quad [3.1]$$

Onde %S é a porcentagem de material solubilizado, m_i corresponde à massa seca inicial da amostra (g) e m_f à massa seca final da amostra (g).

2.2.2.5 Análise de cor

A cor das amostras das embalagens foi analisada por transmitância total, em colorímetro Konica Minolta CM-5, utilizando escala CIELab* com iluminante D65 e ângulo de observação de 10°. As medidas realizadas em quadruplicata foram expressas em termos dos parâmetros L^* (Luminosidade), a^* ($+a^*$ =vermelho e $-a^*$ =verde) e b^* ($+b^*$ =amarelo e $-b^*$ =azul) para avaliação da influência dos farelos na coloração das embalagens. Com esses parâmetros, foi avaliado o ΔE (diferença global de cor) calculado pela Equação 3.2:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2} \quad [3.2]$$

Onde os valores de L_o^* , a_o^* e b_o^* foram os encontrados para a embalagem controle. Também foram calculados os parâmetros C^* e h° (Equações 3.3 e 3.4, respectivamente), onde C^* define o croma e h° o tom (ou ângulo Hue):

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad [3.3]$$

$$h^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad [3.4]$$

2.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície e secção transversal das bandejas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para avaliação da microestrutura. As amostras das bandejas foram cortadas em pequenas peças e desidratadas em dessecador com sílica gel por 24 horas (~0% UR). Após esse período, as amostras secas foram partidas com o auxílio de uma pinça. Amostras destes fragmentos foram fixadas em peças de alumínio por meio de uma fita adesiva dupla face e, em seguida, revestidas com uma camada de ouro (Sputter Coater polaron, modelo SC7620), para que a condutividade fosse apurada. As amostras revestidas foram visualizadas sob um microscópio eletrônico de varredura (TESCAN, modelo VEGA-LMH, Brno – República Checa) operando a uma voltagem de aceleração de 15 kV. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia Avançada (LMMA) do Programa de Pós-Graduação em Química da UFVJM – PPGQ/UFVJM.

2.2.2.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro Varian, modelo 640-IR, provido de um módulo para leitura de Refletância Total Atenuada Universal (UATR) Pike Technologies GladiATR para análise das bandejas. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com transformada de Fourier, abrangendo o número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

2.2.2.8 Isotermas de sorção

As amostras foram cortadas em quadrados de 25 x 25 mm e desidratadas por 3 semanas em dessecador contendo sílica gel, que mantém a umidade relativa de equilíbrio (URE) próxima a 0%. Após esse período as amostras foram condicionadas a temperatura ambiente em frascos herméticos contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Umidades relativas de equilíbrio (URE) das soluções salinas saturadas.

Solução salina saturada	URE (25°C)
Acetato de potássio (C ₂ H ₃ KO ₂)	22,5%
Cloreto de magnésio (MgCl)	33,0%
Brometo de sódio (NaBr)	57,5%
Cloreto de sódio (NaCl)	75,3%
Cloreto de bário (BaCl ₂)	90,2%

As amostras foram pesadas de 2 em 2 horas até a décima segunda hora e, a partir de então, a cada 24 horas até atingirem o equilíbrio. Após este período as amostras tiveram sua umidade absoluta (% base seca) determinada gravimetricamente pelo método de secagem em estufa a 105°C por 24h (AOAC, 2005). As isotermas foram obtidas pela plotagem dos dados de umidade atingida pelas amostras no equilíbrio versus a URE. O modelo de Guggenheim, Anderson e Bøer (GAB) (BIZOT, 1983), dado pela Equação 3.5, foi utilizado para ajuste dos dados. As isotermas de sorção das bandejas foram determinadas em triplicata.

$$X_w = \frac{C * k * m_0 * a_w}{[(1 - k * a_w) * (1 - k * a_w + C * k * a_w)]} \quad [3.5]$$

Onde X_w é a umidade de equilíbrio (g água/g de massa seca), a_w a atividade de água (URE/100), m_0 o teor de água na monocamada, C a constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção na primeira camada e k é o calor de sorção das multicamadas. Os parâmetros do modelo GAB foram determinados por regressão não-linear, usando o Software Statistica 7.0 (Statsoft, Oklahoma, EUA).

2.2.2.9 Cinética de sorção de umidade

Os dados obtidos para a construção das isothermas de sorção foram utilizados para a construção dos gráficos de cinética de sorção de água, plotando a umidade versus o tempo para cada formulação e URE utilizada. As umidades obtidas nos diferentes tempos foram ajustadas pelos modelos de Singh-Kulshrestha (1987) (Equação 3.6) e Peleg (1993) (Equação 3.7).

$$m(t) = m_0 + \frac{k_1 * k_2 * t}{1 + k_2 * t} \quad [3.6]$$

$$m(t) = m_0 + (t + (k_1 + k_2 t)) \quad [3.7]$$

Onde m é a umidade (g de água/g de sólidos) no tempo t , m_0 a umidade no tempo 0 (g de água/g de sólidos), k_1 a constante de taxa (h^{-1}) e k_2 a constante de capacidade de absorção de água (g de água/g de sólidos).

2.2.2.10 Propriedades mecânicas

Os ensaios de tração foram realizados em um texturômetro TA.TX Plus Texture Analyzer, empregando-se o programa “Texture Exponent 32” (Stable Micro Systems, Surrey, UK, Inglaterra). Os parâmetros utilizados para cada teste foram escolhidos de acordo com a norma da ASTM D882-12 (2012) e foram realizadas cinco repetições para cada amostra analisada.

Corpos de prova das bandejas de dimensões conhecidas foram submetidos ao teste de tração com velocidade de 1,0 mm/s, partindo-se de uma separação inicial de 70 mm até a ruptura da embalagem (FIG. 3.3). A tensão na ruptura e a elongação na ruptura foram obtidas diretamente da curva de tensão em função da elongação, e o módulo de Young foi obtido pela tangente na região linear da curva.

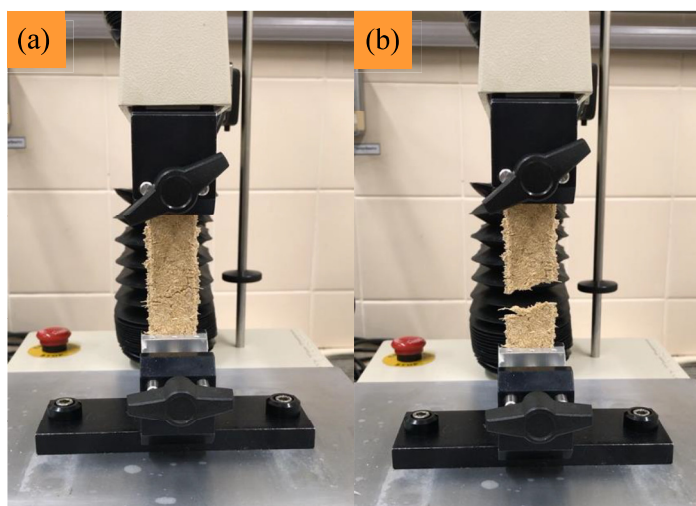
2.2.2.11 Propriedades mecânicas

Os ensaios de tração foram realizados em um texturômetro TA.TX Plus Texture Analyzer, empregando-se o programa “Texture Exponent 32” (Stable Micro Systems, Surrey, UK, Inglaterra). Os parâmetros utilizados para cada teste foram escolhidos de acordo com a

norma da ASTM D882-12 (2012) e foram realizadas cinco repetições para cada amostra analisada.

Corpos de prova das bandejas de dimensões conhecidas foram submetidos ao teste de tração com velocidade de 1,0 mm/s, partindo-se de uma separação inicial de 70 mm até a ruptura da embalagem (FIG. 3.3). A tensão na ruptura e a elongação na ruptura foram obtidas diretamente da curva de tensão em função da elongação, e o módulo de Young foi obtido pela tangente na região linear da curva.

Figura 3.3 - Corpo de prova submetido a análise mecânica antes (a) e após a ruptura (b).



2.2.2.12 Teste de biodegradabilidade

A biodegradabilidade das bandejas foi determinada através da medição da perda de massa do material em exposição ao solo e através da análise visual das mesmas.

A terra vegetal utilizada foi adquirida pela empresa Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos Ltda., com as seguintes especificações: N (mínimo) 1%; matéria orgânica mínima 40%; umidade máxima 40%; pH 6; C/N máximo 18/1. As amostras foram cortadas em quadrados de 50 x 50 mm para os ensaios de biodegradação e enterradas a uma profundidade de 3 cm da superfície, de acordo com a norma ASTM 6400-03 (ASTM, 2003).

A cada dois dias as bandejas foram cuidadosamente retiradas da terra vegetal e pesadas para determinação da perda de massa durante o tempo em que ficaram enterradas. Essa perda de massa é decorrente da ação dos microrganismos. Após a pesagem, as amostras foram

novamente introduzidas à terra para prosseguimento do teste. Foram enterradas também amostras de poliestireno expandido para fins comparatórios.

2.2.3 Análise estatística

Os resultados foram avaliados estatisticamente através da Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey ao nível de 5% de significância, com o auxílio do programa Statistica® 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, EUA).

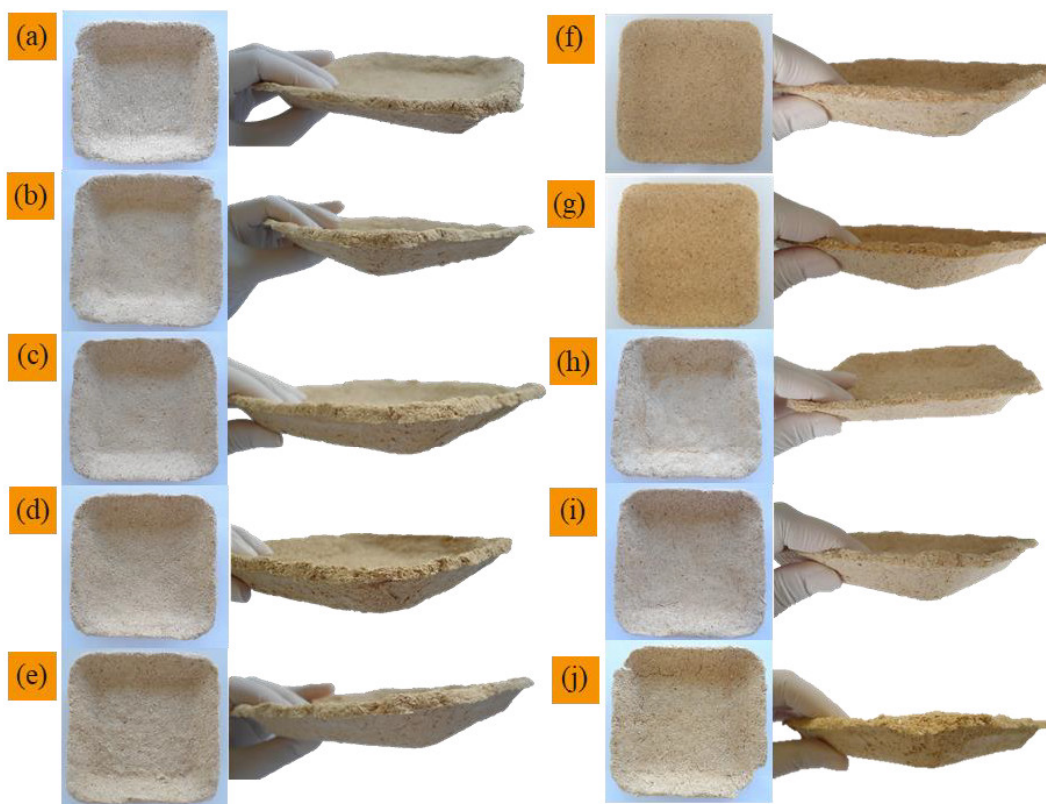
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No geral, as bandejas de amido de mandioca reforçadas com farelos agroindustriais apresentaram-se contínuas e com boa dispersão de partículas, além de ausência de rupturas e rachaduras. Com exceção das bandejas reforçadas com bagaço de laranja, que apresentaram-se deficientes quanto a continuidade (fraturas e rachaduras) sendo também constatado através das características de manuseio das misturas iniciais, que mostram-se mais difíceis de serem espalhadas sobre o molde.

As bandejas também foram analisadas quanto à manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos de quebra), sendo flexionadas manualmente nos sentidos vertical e horizontal, e nesse aspecto, todas as bandejas com adição de subprodutos apresentaram resultados satisfatórios.

Neste trabalho, todas as bandejas exibiram homogeneidade quanto à cor e bom aspecto visual, o que pode ser um indicativo de que a etapa de mistura das formulações foi satisfatória, conforme visualizado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Bandejas biodegradáveis:*(a) controle, (b) PM10, (c) PM20, (d) PM30, (e) BM10, (f) BM20, (g) BM30, (h) BL10, (i) BL20 e (j) BL30.



*Controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

3.1 Espessura e densidade

A espessura corresponde a um dos parâmetros que mais influencia nas propriedades das embalagens. Ela é importante para avaliar a homogeneidade, para definir a uniformidade dos materiais, para a repetibilidade das medidas das propriedades e validade das comparações entre as propriedades dos materiais (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1997; IVANOVA et al., 2017). Todas as amostras tiveram espessura estatisticamente superior à do EPS (isopor) (2,43 mm) ($p < 0,05$), variando de 3,50 a 4,21 mm (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Espessura e densidade das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.

Formulação*	Espessura (mm)	Densidade (g/cm ³)
EPS	2,43 ± 0,47 ^a	0,04 ± 0,00 ^a
Controle	3,96 ± 0,52 ^{bcd}	0,21 ± 0,02 ^b
PM10	3,75 ± 0,24 ^{bcd}	0,18 ± 0,01 ^{bcd}
PM20	3,51 ± 0,18 ^b	0,19 ± 0,01 ^{bcd}
PM30	3,58 ± 0,35 ^b	0,20 ± 0,02 ^{bcd}
BM10	4,21 ± 0,35 ^e	0,20 ± 0,01 ^{bd}
BM20	4,20 ± 0,48 ^{de}	0,21 ± 0,02 ^{bd}
BM30	4,10 ± 0,33 ^{cde}	0,21 ± 0,01 ^{bd}
BL10	3,52 ± 0,56 ^{bc}	0,16 ± 0,01 ^{cde}
BL20	3,63 ± 0,29 ^{bcd}	0,15 ± 0,02 ^{de}
BL30	3,57 ± 0,29 ^b	0,12 ± 0,02 ^e

^{a,b,c,d,e} Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$) entre amostras.

* EPS (poliestireno expandido), controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

A bandejas reforçadas com o mesmo subproduto, porém com concentrações diferentes, não apresentaram espessuras com diferença estatística entre si ($p > 0,05$). Ou seja, o aumento do teor de fibras não interferiu nesta propriedade.

As bandejas fabricadas com bagaço de malte (BM10, BM20 e BM30) foram mais espessas, enquanto que as demais bandejas (controle, PM10, PM20, PM30, BL10, BL20 e BL30) exibiram espessuras semelhantes e inferiores.

Vercelheze et al. (2012) observaram espessuras em bandejas de amido de mandioca e fibra de cana-de-açúcar entre 2,34 e 2,37 mm quando utilizaram 10 a 20% de fibra, respectivamente. Já Mello e Mali (2014) produziram bandejas de amido e bagaço de malte com espessuras que variaram de 2,16 a 2,20 mm. Tais diferenças podem ser explicadas pelos métodos de obtenção dos subprodutos fibrosos, pelas diferentes quantidades adicionadas aos moldes e pelo método de produção das bandejas.

A densidade das bandejas variou de 0,12 a 0,21 g/cm³, e observou-se que apenas as bandejas com adição de 30% de bagaço de laranja se diferenciaram das bandejas adicionadas dos demais subprodutos, incluindo a controle. Tal fato pode ser explicado pela baixa massa molecular exibida pela maioria dos lipídeos (raramente excedem 2 kDa de massa molecular), componentes presente em altas concentrações no bagaço de laranja como verificado no Capítulo 2 (BAYNES; DOMINICZAK, 2015).

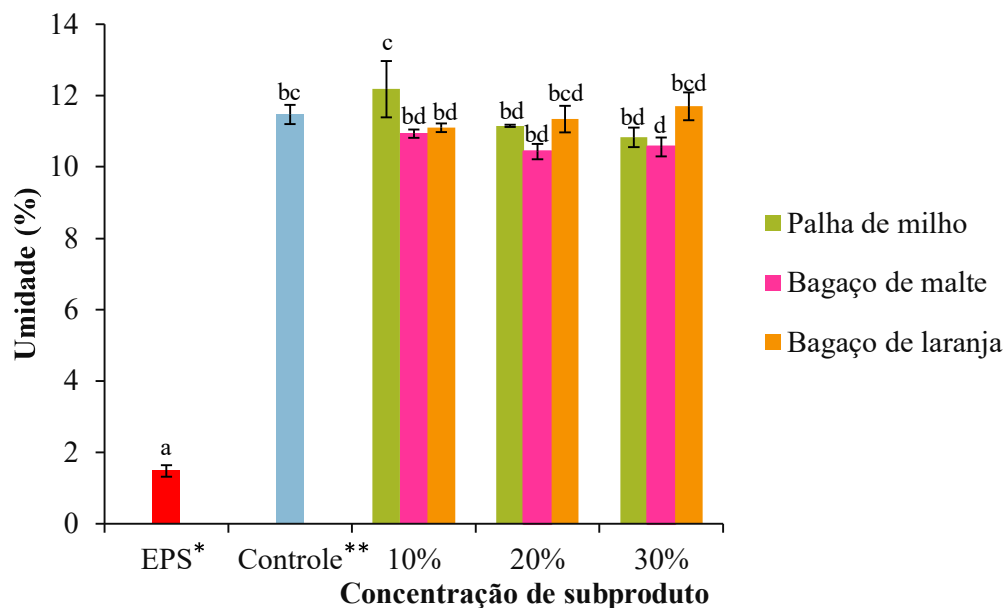
Segundo Pornsuksomboon et al. (2016) e Kaisangsri et al. (2014), a densidade é uma das propriedades físicas mais importantes para a aplicabilidade prática das bandejas. Baixas densidades são desejáveis uma vez que diminuem os custos de produção desses materiais. Os valores de densidades das bandejas produzidas no presente trabalho foram significativamente maiores ($p < 0,05$) que o valor encontrado para o poliestireno expandido (0,04 g/cm³), semelhantes aos valores obtidos para bandejas produzidas com amido de mandioca e fibra de bagaço de cana (0,21-0,25 g/cm³) (VERCELHEZE et al., 2012) e amido de oca e bagaço de cana (0,16 a 0,23 g/cm³) (CRUZ-TIRADO et al., 2017), e menores que os relatados para bandejas produzidas com amido e bagaço de malte (0,415 a 0,439 g/cm³) (MELLO; MALI, 2014).

3.2 Umidade

A análise do teor de umidade final das embalagens biodegradáveis é fundamental para melhor entender o comportamento das mesmas, visto que a água está presente tanto nas embalagens quanto nos possíveis alimentos que podem ser armazenados por elas. A presença ou ausência de umidade em embalagens pode determinar sua permeabilidade a gases e vapores (BERGO; MORAES; SOBRAL, 2012)

Muller et al. (2009) abordam que o efeito de reforço que as fibras proporcionam à embalagem é um reflexo da compatibilidade química e estrutural entre o amido e as fibras. De acordo com a Figura 3.5, observou-se que para as bandejas reforçadas com bagaço de malte e palha de milho, o aumento da concentração desses subprodutos na formulação reduziu a absorção de água das embalagens. Neste caso, houve maior interação entre as cadeias poliméricas da matriz do amido e as fibras adicionadas, o que possibilitou a formação de bandejas mais compactas e menos permeáveis à água.

Figura 3.5 - Umidade das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.



* Bandeja de poliestireno expandido (EPS).

** Bandeja controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar).

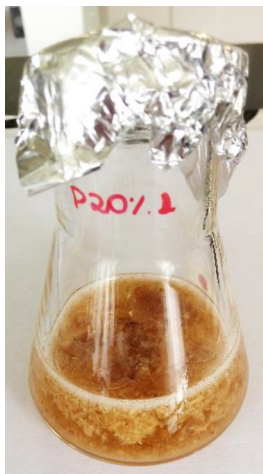
a,b,c,d Médias com expoentes diferentes indicam diferença estatística ($p < 0,05$) entre amostras.

Quanto ao bagaço de laranja, conforme o aumento da concentração, as bandejas reforçadas se tornaram mais úmidas, o que pode ser explicado pelo maior teor de umidade, alto teor de lipídeos e baixo teor de fibras que este material possui quando comparado aos demais subprodutos (ver Tabela 2.2). Sendo assim, a composição química do bagaço de laranja promoveu o enfraquecimento das interações fibra/matriz de amido, contribuindo para formação de uma estrutura com menor dispersibilidade de partículas (menos densa) que facilita a entrada de água.

3.3 Solubilidade em água

Após ficarem imersas em água por 24 horas sob agitação, nenhuma das embalagens apresentaram-se inteiras ou íntegras quanto à forma, como mostra a Figura 3.6.

Figura 3.6 - Aspecto visual das embalagens após submersão em água por 24 horas.



As bandejas biodegradáveis exibiram maior solubilidade do que a bandeja de EPS, sendo, em média, treze vezes mais solúveis. Tal resultado não inviabiliza o uso das bandejas biodegradáveis, já que o conhecimento dessa propriedade apenas direcionará a aplicação do biocompósito como embalagem, seja de produtos alimentícios ou não. Para uso, por exemplo, contenção de alimentos, as bandejas poderiam ser utilizadas como embalagem para produtos com baixa umidade ou que não exsudem líquido a ponto de comprometer a integridade da bandeja. No caso de produtos com baixa exsudação, a bandeja sorveria o líquido exsudado, evitando ou retardando a proliferação de microrganismos, melhorando a aparência e aumentando a vida de prateleira do produto.

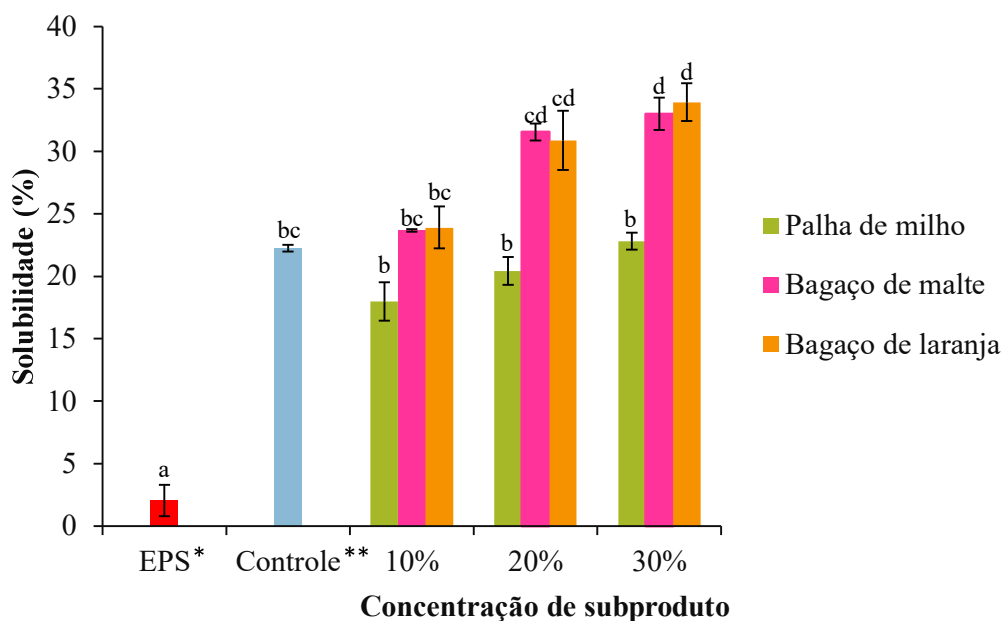
A composição química dos subprodutos utilizados nas produções das bandejas influencia diretamente na solubilidade das mesmas. A solubilidade dos carboidratos, por exemplo, depende da disponibilidade dos grupos hidroxila para formar ligações de hidrogênio com a água. No caso dos polissacarídeos (amido e celulose), a solubilidade é muito baixa devido à grande quantidade de ligações de hidrogênio intracadeias, fato que minimiza a interação com a água (FRANCISCO JUNIOR, 2008). Já a capacidade de hidratação das proteínas está relacionada, em parte, à quantidade de resíduos de aminoácido carregados, sendo também dependente da conformação de sua molécula (ELLEUCH et al., 2011).

As fibras, apresentam como principal característica físico-química a propriedade de hidratação, possivelmente, devido à presença de componentes como a celulose e a hemicelulose, que são materiais hidrofílicos. Tal resultado está de acordo com Salgado et al. (2008) que verificaram que o aumento no teor de fibras de 10 para 20% em bandejas de amido resultou em um aumento de 18% na absorção de água. O mesmo foi observado por Corradini et al. (2013), onde a adição de 5 a 20% de fibras de coco verde à matriz de glúten de milho e

poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) causou aumento da absorção de água dos compósitos.

Comparando os valores de solubilidade obtidos para as bandejas de amido de mandioca/bagaço de cana reforçadas com subprodutos (FIG. 3.7), observou-se que, conforme o aumento da concentração de farelos, as embalagens foram mais solúveis em água. Este resultado indica que interações do tipo ligações de hidrogênio entre amido (matriz), glicerol (plastificante) e celulose (fibra) devem ocorrer. Entretanto, o aumento contínuo do teor de fibras na formulação proporcionou a produção de bandejas com mais grupos–OH livres presentes para interagir com a água, o que aumenta a solubilidade em água.

Figura 3.7 - Solubilidade das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.



* Bandeja de poliestireno expandido (EPS).

** Bandeja controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar).

a,b,c,d Médias com expoentes diferentes indicam diferença estatística ($p < 0,05$) entre amostras.

As bandejas produzidas com adição de farelo de palha de milho apresentaram menor solubilidade em água, o que pode estar relacionado ao fato da palha de milho ser constituída por menor quantidade de proteínas, como demonstrado no item 3.2 do Capítulo 2. A alta permeabilidade à água das proteínas em função de seu caráter hidrofílico pode limitar a aplicação de embalagens (CARVALHO; GROSSO, 2006).

Além disso, a semelhança estrutural exibida pela palha de milho e pelo bagaço de cana-de-açúcar, citada no item 3.5 do Capítulo 2, pode ter contribuído na menor solubilidade exibida pelas bandejas reforçadas com este subproduto. Tal semelhança pode promover uma maior interação entre palha/cana/matriz devido ao maior entrelace entre as fibras e consequente maior compactação das bandejas. De acordo com Sjöqvist et al. (2010) e Bouchonneau et al. (2010) a maior compactação e, consequente, maior homegeinidade de um material faz com esse apresente menor capacidade de absorção de água. Fato contrário ao observado em compósitos com maior quantidade de fissuras, falhas e espaços vazios, através dos quais se dará o processo de entrada da água, por meio do mecanismo de capilaridade que envolve o fluxo de água para os espaços internos formados no material, elevando as possibilidades de absorção de água e consequente aumento de solubilidade.

3.4 Análise de cor

A cor é considerada um parâmetro importante na caracterização das bandejas biodegradáveis, estando diretamente relacionada às matérias-primas empregadas na sua produção. Além disso, são importantes para a comercialização e aceitação do produto pelo consumidor. A Tabela 3.4 apresenta os resultados dos parâmetros L^*_i , L^*_e , a^* e b^* , onde L^*_i representa a luminosidade da superfície da bandeja em contato direto com a placa de molde e L^*_e representa a luminosidade da superfície em contato direto com o ar de secagem.

Tabela 3.4 - Parâmetros de cor das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.

Formulação*	L* _i	L* _e	a*	b*
EPS	90,76 ± 0,00 ^a	89,05 ± 0,02 ^a	0,50 ± 0,03 ^a	-2,36 ± 0,03 ^a
Controle	68,19 ± 0,05 ^b	63,90 ± 0,04 ^b	4,47 ± 0,14 ^b	20,58 ± 1,09 ^b
PM10	68,04 ± 0,00 ^b	63,53 ± 0,00 ^b	4,84 ± 0,25 ^{bc}	21,21 ± 0,48 ^{bc}
PM20	65,76 ± 0,33 ^c	62,57 ± 0,23 ^b	5,21 ± 0,46 ^{bc}	20,82 ± 1,85 ^{bc}
PM30	64,56 ± 0,94 ^c	57,05 ± 0,21 ^c	5,82 ± 0,69 ^{bcd}	21,43 ± 0,78 ^{bc}
BM10	67,42 ± 0,30 ^b	50,78 ± 0,23 ^c	5,78 ± 1,31 ^{bcd}	20,45 ± 1,04 ^c
BM20	65,18 ± 0,27 ^c	52,48 ± 0,19 ^c	6,57 ± 1,70 ^{cd}	21,83 ± 0,14 ^{bc}
BM30	64,38 ± 0,01 ^c	52,66 ± 0,01 ^c	7,17 ± 2,21 ^d	22,09 ± 1,38 ^{bc}
BL10	70,51 ± 0,08 ^d	59,61 ± 0,25 ^d	5,35 ± 0,76 ^c	22,5 ± 0,57 ^{bc}
BL20	68,46 ± 0,20 ^{bd}	55,69 ± 0,66 ^{cd}	6,37 ± 1,32 ^{bcd}	22,73 ± 0,16 ^{bc}
BL30	69,85 ± 0,41 ^d	54,72 ± 0,88 ^d	5,87 ± 1,03 ^{bcd}	23,44 ± 1,67 ^c

a,b,c,d,e Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$) entre amostras.

* EPS (poliestireno expandido), controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3.4, observou-se que as faces das bandejas em contato direto com a placa de moldagem apresentaram maior luminosidade (L*_i). Tal fato pode estar relacionado à menor área de contato disponível para sofrer reações de escurecimento tais como a de caramelização e Maillard.

As amostras das bandejas de EPS apresentaram a maior luminosidade (L*_i = 90,76) quando comparadas às amostras das bandejas biodegradáveis. De maneira geral, as bandejas com adição do subproduto da indústria cervejeira (BM) apresentaram menores valores para luminosidade para ambas as superfícies (superfície em contato direto com a placa suporte, L*_i, e superfície em contato direto com o ar de secagem, L*_e) resultado de acordo com o descrito no item 3.3 do Capítulo 2. Esse fato deve-se, provavelmente, aos tipos de malte utilizados na produção da cerveja Vesperata que, por ser de alta fermentação e, conseqüentemente, de cor cobre-avermelhada, gera subprodutos de cor mais escura (MELLO; MALI, 2014). Diversos autores relatam que a adição de resíduos fibrosos à matrizes de amido provoca o escurecimento

dos biocompósitos formados (MALI et al., 2010; MELLO; MALI, 2014; VERCELHEZE et al., 2012). De maneira geral, apesar do aumento no teor de subprodutos agroindustriais (palha de milho, bagaço de malte e de laranja) não provocar diminuição significativa na luminosidade das amostras, esse resultou numa redução dos valores de L^* , tornando as bandejas mais escuras. Esse sutil escurecimento das bandejas está relacionado à cor dos próprios subprodutos utilizados, sendo estes mais escuros ($L^*_{PM} = 63,37$; $L^*_{BM} = 54,41$; $L^*_{BL} = 66,81$) quando comparados ao bagaço de cana-de-açúcar ($L^*_{BC} = 74,52$).

Todas as bandejas mostraram tendência à cor castanha (parâmetro b^*) e, de maneira geral, o incremento dos farelos de palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja provocou aumento desse parâmetro, embora tal acréscimo não tenha sido significativo estatisticamente. Somente as bandejas adicionadas de 20 e 30% de bagaço de malte se diferiram significativamente ($p < 0,05$) da amostra controle, apresentando os maiores valores para a^* (5,57 e 7,17, respectivamente), valores inferiores ao encontrado para a matéria-prima bagaço de malte puro ($a^*_{BM} = 8,59$). Isso pode ser devido à mistura dos demais farelos ao farelo de bagaço de cana-de-açúcar, que possui o parâmetro a^* inferior aos demais ($a^*_{BC} = 1,44$).

Em relação ao parâmetro b^* , observou-se forte tendência para a cor amarela, sendo o maior valor encontrado para a bandeja BL30 ($b^* = 23,44$). Os valores encontrados são próximos aos relatados por Mello e Mali (2014), que observaram aumento da tendência de cor amarela em compósitos de amido e bagaço de malte. Ainda segundo os autores, essas características podem estar relacionadas às reações de caramelização e de Maillard, que ocorrem devido aos carboidratos e proteínas encontrados nas bandejas após o tratamento térmico. Ademais, como citado no Capítulo 2 desse trabalho, a presença de carotenoides no bagaço de laranja pode explicar o valor superior observado (DE MORAES et al., 2013; Bernhardt et al., 2017), uma vez que os carotenoides são pigmentos naturais responsáveis pelas cores de amarelo a laranja ou vermelho de muitas frutas, hortaliças, gema do ovo, crustáceos cozidos e alguns peixes (RODRIGUEZ-AMAYA et al., 2008).

De maneira geral, as análises dos parâmetros de cor das bandejas biodegradáveis produzidas a partir de amido de mandioca, bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja mostraram que a incorporação dos subprodutos agroindustriais gerou biocompósitos mais escuros e com cor tendendo ao vermelho e amarelo. Essa tendência é comprovada por trabalhos encontrados na literatura e podem ser devido, além da cor original dos farelos empregados, ao teor de carboidratos e proteínas presentes nas matérias-primas (JACOMETTI; OLIVEIRA; YAMASHITA, 2014; SALGADO et al., 2008).

Os valores de ΔE , relacionados à variação de coloração das bandejas adicionadas de palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja em relação à controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar) podem ser observados na Tabela 3.5, juntamente com os valores de croma (C^*) e Hue (h°).

Tabela 3.5 - Variação de cor (ΔE) e dos parâmetros croma (C^*) e hue (h°) das bandejas biodegradáveis de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.

Formulação*	ΔE_i	ΔE_e	C^*	h°
Controle	-		$21,06 \pm 1,10$	$1,36 \pm 0,00^a$
PM10	$2,02 \pm 0,00^a$	$2,79 \pm 0,06^a$	$21,76 \pm 0,53^a$	$1,35 \pm 0,01^a$
PM20	$1,45 \pm 0,22^a$	$4,10 \pm 0,15^a$	$21,46 \pm 1,01^a$	$1,33 \pm 0,00^{ab}$
PM30	$1,75 \pm 0,07^a$	$9,31 \pm 0,24^c$	$22,21 \pm 0,92^a$	$1,31 \pm 0,02^{ab}$
BM10	$1,59 \pm 0,26^a$	$15,49 \pm 0,23^d$	$22,39 \pm 0,65^a$	$1,34 \pm 0,07^{ab}$
BM20	$1,43 \pm 0,03^a$	$15,08 \pm 0,18^d$	$23,27 \pm 0,63^a$	$1,30 \pm 0,07^{ab}$
BM30	$1,87 \pm 0,01^a$	$14,41 \pm 0,02^d$	$23,27 \pm 1,99^a$	$1,33 \pm 0,07^{ab}$
BL10	$5,08 \pm 0,11^a$	$6,76 \pm 0,29^e$	$23,14 \pm 0,39^a$	$1,32 \pm 0,04^{ab}$
BL20	$5,60 \pm 0,20^a$	$11,01 \pm 0,63^f$	$23,63 \pm 0,42^a$	$1,27 \pm 0,05^{ab}$
BL30	$5,76 \pm 0,05^a$	$11,65 \pm 0,77^f$	$24,20 \pm 1,38^a$	$1,26 \pm 0,06^b$

a,b,c,d,e Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$) entre amostras.

* EPS (poliestireno expandido), controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

O valor ΔE^* representa a diferença total da cor da bandeja em relação a controle (bandeja controle), onde ΔE^*_e utiliza o valor de L^*_e (superfície em contato direto com a placa suporte) e, ΔE^*_i utilizada valor de luminosidade encontrado para a superfície em contato direto com o ar de secagem (L^*_e). Na Tabela 3.5 pode-se observar que, houve diferença significativa entre os valores encontrados para ΔE^*_e e ΔE^*_i , porém apesar das variações encontradas nos valores de diferença de cor, entre algumas amostras, este índice não foi significativo ao nível de 5% de probabilidade para nenhuma das variáveis. Ou seja, não houve diferença significativa de cor entre a bandeja controle, formulada a partir de amido e farelo de cana-de-açúcar, e as demais bandejas adicionadas de farelos de palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja.

Porém, segundo Prandl et al. (1994) valores de diferença global de cor acima de 1,5 indicam percepção clara da diferença de cor entre as amostras.

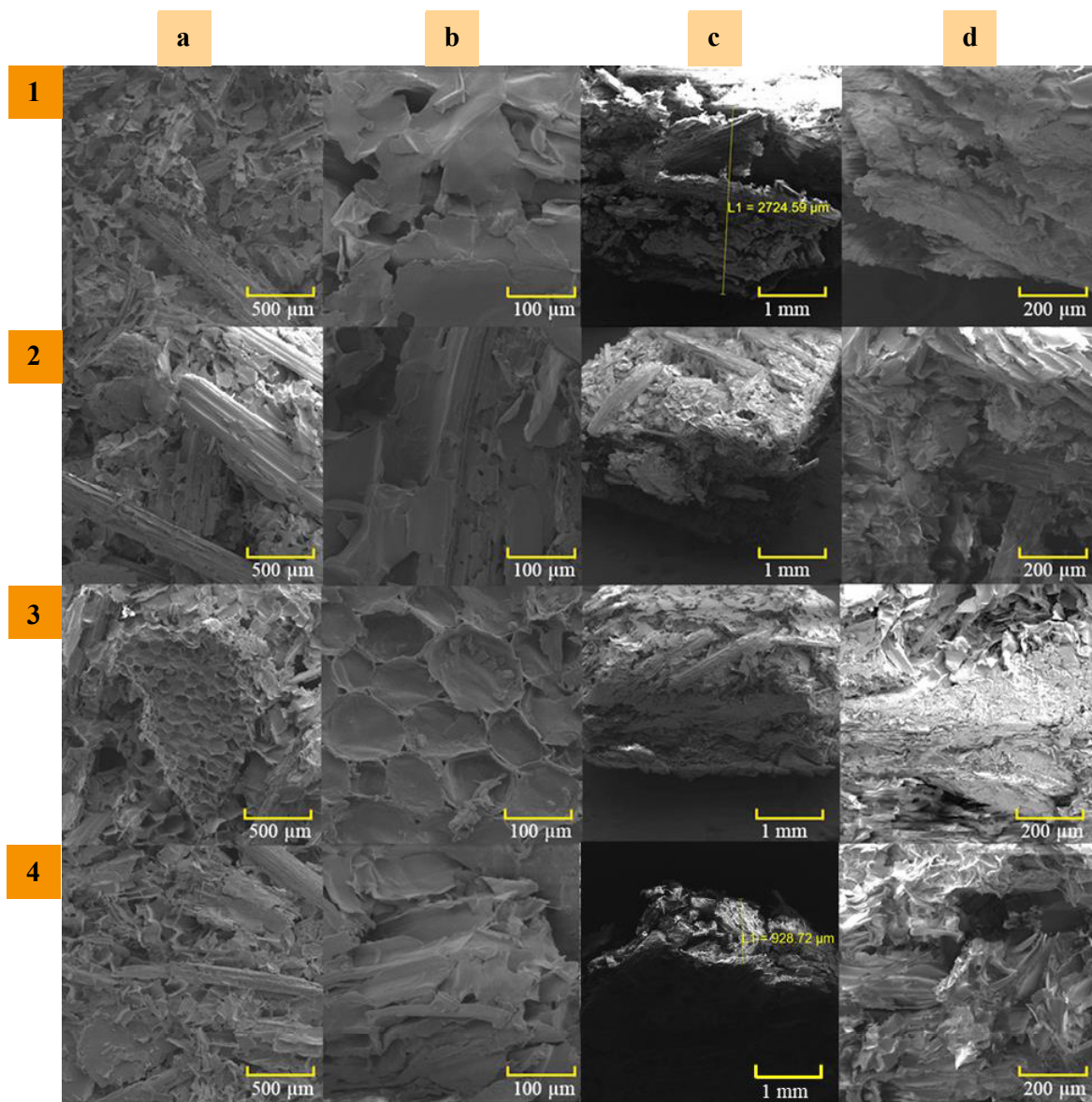
A tonalidade (h°) é o ângulo do círculo de cores da escala CIELab derivado dos valores de a^* e b^* e indica a cor observável da amostra. Já saturação ou cromaticidade (C) é o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo L^* , sendo um atributo quantitativo (BARROS, 2002). Pode-se observar que não houve diferença significativa entre os valores de croma, os quais variaram entre 21,46 e 24,20. Quanto maior o valor de croma maior a intensidade da cor da bandeja avaliada, resultando em embalagens que apresentam cores mais vívidas. A amostra com maior valor de croma (C^*) foi aquela representada pelo tratamento BL30, tal bandeja apresenta em sua composição 30% de bagaço de laranja e maior concentração de carotenoides, como explicado anteriormente.

Os valores de ângulo hue segundo a escala CIELab* hue (McGUIRE, 1992), define a cor vermelha como $0^\circ h$, amarelo como $90^\circ h$, verde como $180^\circ h$ e azul como $270^\circ h$. As bandejas produzidas à base de farelos de diferentes subprodutos agroindustriais apresentaram valores semelhantes entre si ($p > 0,05$), exibindo ângulos próximos a zero, o que indica que as embalagens possuem coloração entre laranja e marrom.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

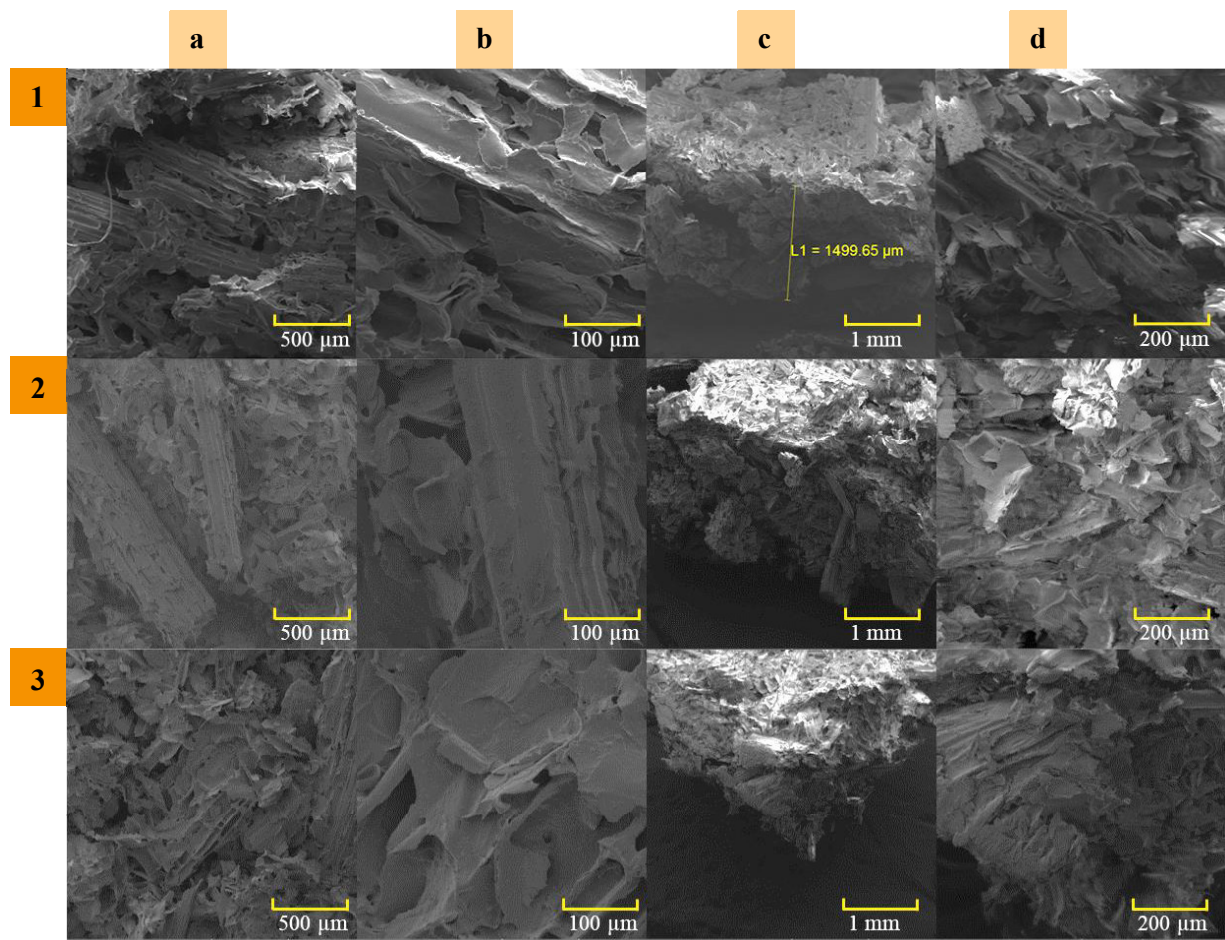
As Figuras 3.8, 3.9 e 3.10 apresentam as micrografias de superfície e seção transversal das bandejas produzidas. Em todas as imagens de superfície é possível visualizar uma boa distribuição das fibras dos subprodutos que foram incorporadas à matriz de amido, evidenciando a homogeneidade do material produzido.

Figura 3.8 - Microscopia eletrônica de varredura de bandejas de amido e bagaço de cana reforçadas com palha de milho. Superfície com aumento de 100x (a) e 500x (b), e seção transversal com aumento de 50x (c) e 200x (d): (1) Controle, (2) PM10; (3) PM20, (4) PM30 *.



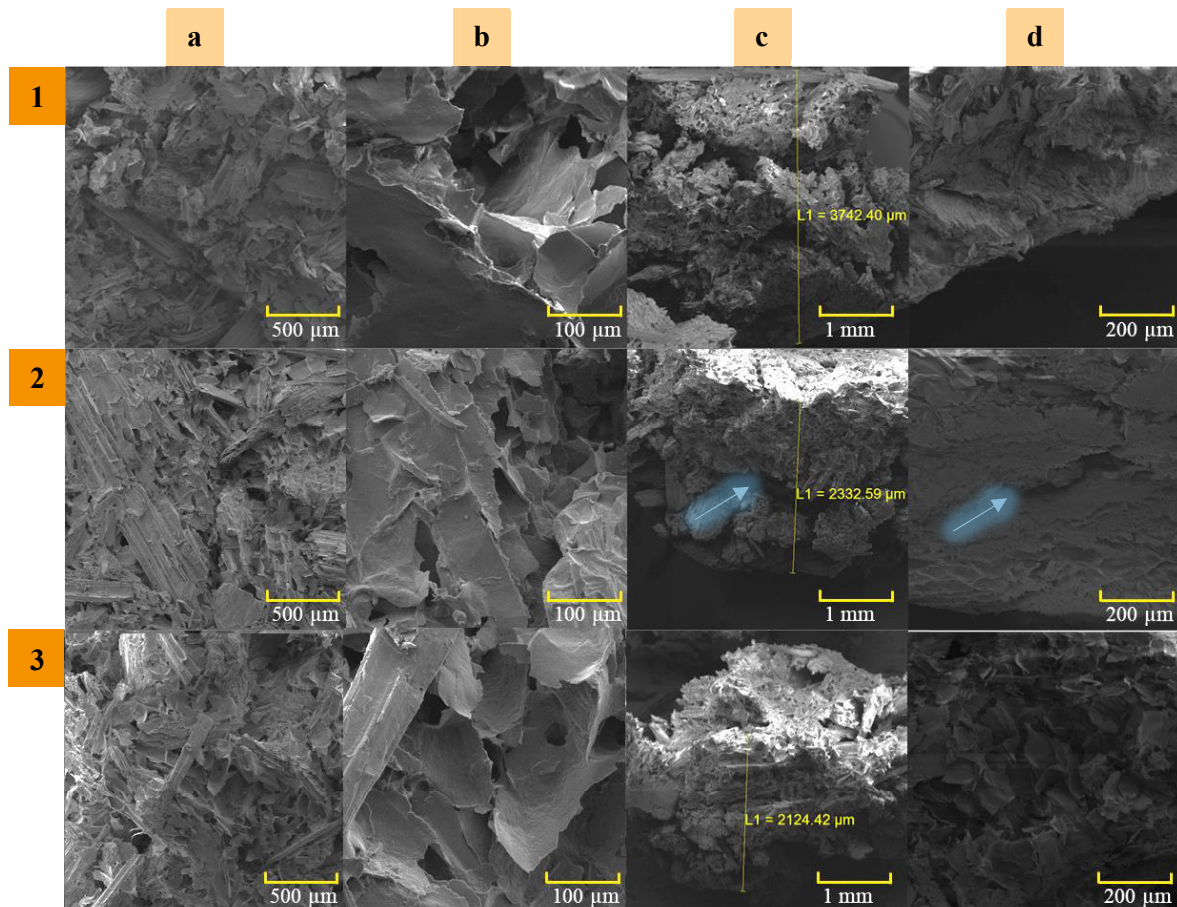
* Controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho).

Figura 3.9 - Microscopia eletrônica de varredura de bandejas de amido e bagaço de cana reforçadas com bagaço de malte. Superfície com aumento de 100x (a) e 500x (b), e seção transversal com aumento de 50x (c) e 200x (d): (1) BM10, (2) BM20; (3) BM30 *.



* BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte).

Figura 3.10 - Microscopia eletrônica de varredura de bandejas de amido e bagaço de cana reforçadas com bagaço de laranja. Superfície com aumento de 100x (a) e 500x (b), e seção transversal com aumento de 50x (c) e 200x (d): (1) BL10, (2) BL20; (3) BL30 *.



* BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

O processo de formação da bandeja, através da secagem em estufa, mantém as fibras dentro da matriz de amido. Como o amido passa pelo processo de gelatinização antes da mistura, durante a secagem da bandeja, a água evapora fazendo com que as fibras incorporadas se tornem parte da estrutura da bandeja.

Nas micrografias das fraturas (seção transversal), não foi observada a estrutura “tipo sanduíche”, citada por outros autores. Esse tipo de estrutura, formada por duas camadas finas, mais densas, com pequenos alvéolos de ar que compõem sua superfície, e na parte interna, há a formação de grandes alvéolos de ar é característica do processo de termoformação, o qual

utiliza altas temperaturas e pressões (CINELLI et al., 2006; JACOMETTI; OLIVEIRA; YAMASHITA, 2014; MELLO; MALI, 2014; VERCELHEZE et al., 2012).

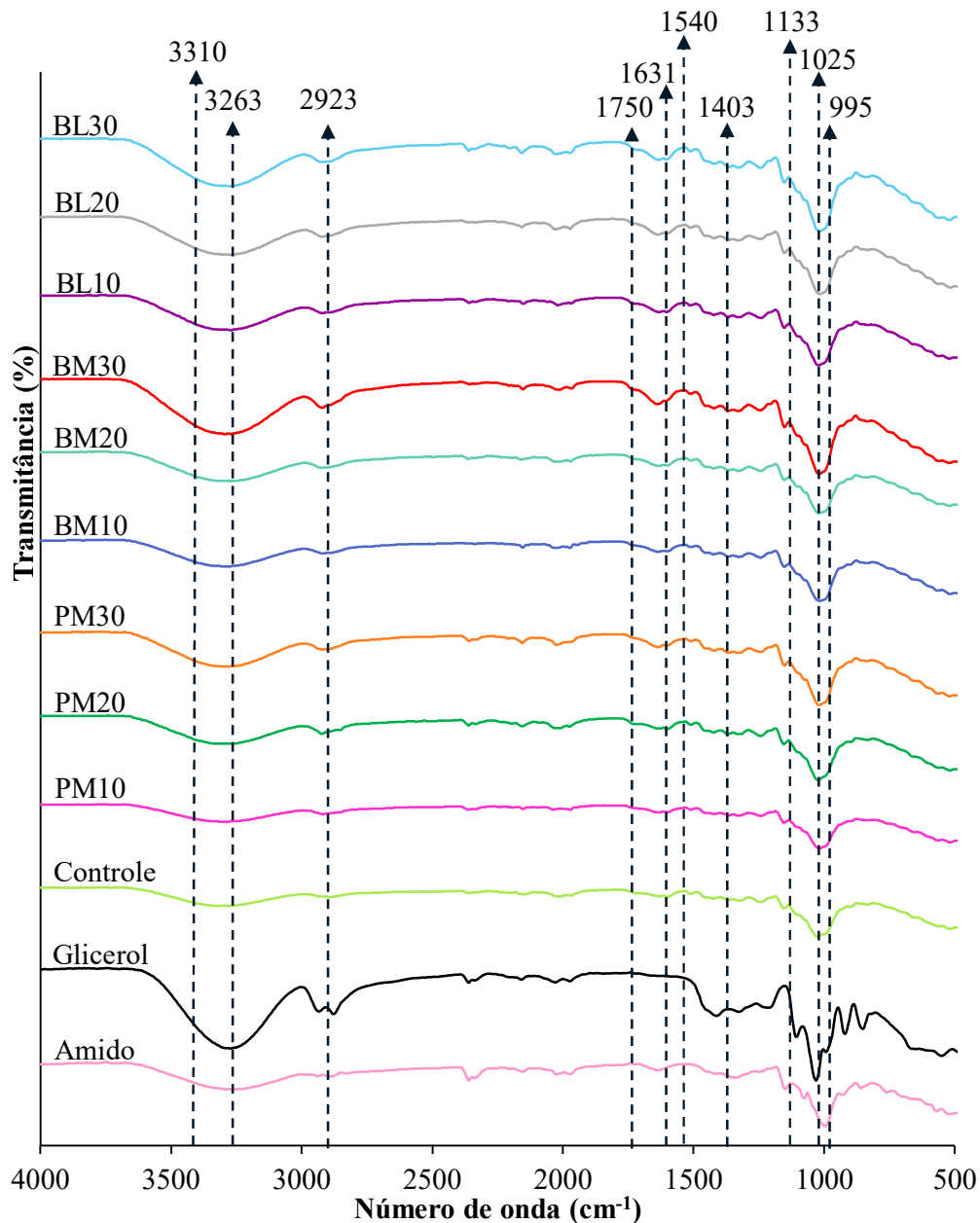
As bandejas produzidas com adição de palha de milho, mostraram-se mais íntegras e com melhor dispersão frente às demais, o que pode estar relacionado à semelhança com as fibras do bagaço de cana. Tal fato pode indicar uma boa integridade estrutural e colaborar para boas propriedades mecânicas, análise a ser explicitada no item 3.7 desse Capítulo.

De acordo com a Figura 3.10, a adição de bagaço de laranja produziu bandejas com pior dispersão de partículas, apresentando pequenas fissuras (ver setas azuis), o que permite a entrada de água com mais facilidade acarretando no aumento da solubilidade. Este fato está em concordância com o resultado apresentado no item 3.3 deste capítulo. Ademais, nota-se nas micrografias das bandejas reforçadas com bagaço de laranja estruturas menos compactas e por sua vez menos densas quando comparadas as demais bandejas reforçadas com os subprodutos. Este resultado está de acordo com o reportado no item 3.1 deste capítulo, indicando que as embalagens com bagaço de laranja são mais leves (0,16; 0,15 e 0,12 g/cm³, para BL10, BL20 e BL30 respectivamente) do que as embalagens controle (0,21 g/cm³), com bagaço de malte (0,20; 0,21 e 0,21 g/cm³, para BM10, BM20 e BM30 respectivamente) e palha de milho (0,18; 0,19 e 0,20 g/cm³, para PM10, PM20 e PM30 respectivamente).

3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar possíveis interações entre o amido e as demais matérias-primas utilizadas na produção bandejas (glicerol, bagaço de cana-de-açúcar (BC), palha de milho (PM), bagaço de malte (BM), bagaço de laranja (BL)), foram realizadas análises de FTIR. Na Figura 3.11 estão apresentadas as principais bandas encontradas nos espectros das amostras analisadas.

Figura 3.11 - Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.



* Controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

De maneira geral, o amido, o glicerol e os compostos lignocelulósicos presentes nas bandejas possuem grupos funcionais parecidos, o que gerou bandas próximas e, conseqüentemente, gráficos parecidos.

A banda larga principal do glicerol se situa em 3310 cm^{-1} e está relacionado com o alongamento do grupo OH; os picos posicionados em 2923 cm^{-1} e 1403 cm^{-1} representam as vibrações da ligação CH. Foi ainda detectado um pico em 1133 cm^{-1} , que caracteriza a ligação CO desse plastificante. Esses resultados são característicos da estrutura do glicerol e em conformidade com os já descritos na literatura (FERNANDES et al., 2015).

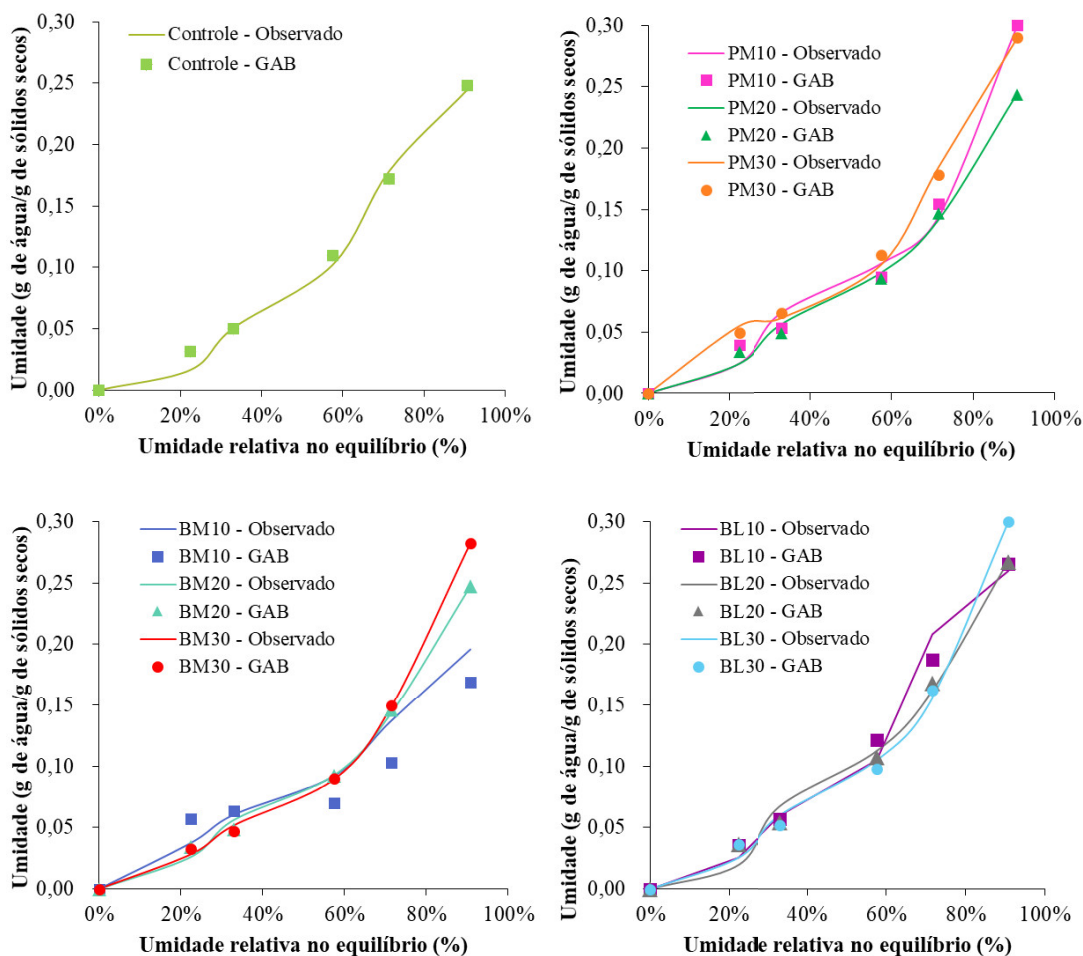
Todos os espectros das amostras das bandejas, assim como do amido, do glicerol e dos farelos, apresentaram uma banda larga de absorção corresponde ao estiramento OH, com pico em torno de 3263 cm^{-1} , o que é um indicativo da ocorrência de interações do tipo ligação de hidrogênio, tanto entre os componentes das bandejas durante o processamento, como entre os componentes das matérias-primas empregadas (SHAO; HE; MA, 2016).

Observando-se ainda a Figura 3.11, pode-se perceber a presença de um pico em torno de 1631 cm^{-1} , esse por sua vez está associado a dobra angular do O-H nas moléculas de água, indicando a formação de interação da água com os outros componentes da formulação (amido, glicerol e fibras). As bandas referentes a esse pico também foram observadas por Mello e Mali (2014) e por Vercelheze et al. (2012). Para as bandejas adicionadas de bagaço de laranja, tal pico também pode estar relacionado aos compostos aromáticos alifáticos e/ou insaturados. Além disso, todas as bandejas produzidas apresentaram picos referentes ao estiramento do C-O que ocorreu em torno de 1025 cm^{-1} (LUZ et al., 2008). As bandas presentes em todos os espectros das bandejas analisadas, em torno de 2900 cm^{-1} , são referentes ao estiramento do C-H, H-C-H e C-O-H (IBRAHIM et al., 2010; MATSUDA et al., 2013; MELLO; MALI, 2014). Já a banda em 1540 cm^{-1} corresponde a formação do grupo aromático (C-C) associado à lignina e a banda em 1750 cm^{-1} relaciona-se aos modos de vibração dos grupamentos C=O e C-O encontrados na hemicelulose, presente nos subprodutos conforme citado no Capítulo 2 item 3.6 (CERQUEIRA; BAPTISTA; MULINARI, 2011; FENG et al., 2018; GUIMARÃES et al., 2009). A partir das análises dos resultados de FTIR das bandejas fabricadas, pode-se concluir que os componentes presentes nas bandejas produzidas apresentaram interações semelhantes, em especial, ligações de hidrogênio, bastante característica de materiais hidrofílicos.

3.7 Isotermas de sorção de umidade

Os dados experimentais do conteúdo de umidade das bandejas produzidas em função da umidade relativa de equilíbrio estão apresentados na Figura 3.12, juntamente com o modelo de GAB ajustado para cada embalagem. Os parâmetros do modelo GAB e os coeficientes de determinação estão resumidos na Tabela 3.6.

Figura 3.12 - Isotermas de sorção das bandejas biodegradáveis produzidas.



Controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

Tabela 3.6 - Parâmetros do modelo GAB para as bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.

Amostra*	R ²	Parâmetro **				
		m ₀	k	C	P	ε
Controle	0,91	1,60	0,42	0,17	0,00	0,01
PM10	0,96	0,05	0,92	5,94	0,00	0,01
PM20	0,99	0,07	0,83	3,16	0,00	0,00
PM30	0,91	0,06	0,90	7,00	0,00	0,01
BM10	0,82	0,07	0,74	13,25	0,00	0,00
BM20	0,96	0,06	0,84	3,36	0,00	0,00
BM30	0,98	0,06	0,89	3,56	0,02	0,02
BL10	0,87	0,05	0,89	4,79	0,01	0,01
BL20	0,99	0,09	0,79	2,37	0,00	0,00
BL30	0,96	0,03	1,04	15,97	0,00	0,00

* Controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

** m₀: valor da monocamada, (g de água/g de sólidos), C: constante de Guggenheim, que representa o calor de sorção da primeira camada, k: calor de sorção das multicamadas. Coeficiente de determinação R² > 0,82, para todos os ajustes, ε: erro relativo, P: desvio percentual médio.

Conforme observado na Figura 3.12, as bandejas produzidas no presente trabalho apresentaram padrões de isotermas semelhantes, com padrão sigmoidal, com aumento da umidade de equilíbrio em função do aumento da umidade relativa de equilíbrio (URE). De uma forma geral, as amostras não apresentaram grande variação na umidade, até a URE de 60%. Acima deste valor, o ganho de umidade e a hidrofiliicidade foi maior, pois a disponibilidade de água no ambiente de condicionamento facilitou a transferência de massa nas bandejas. De acordo com Berkun et al. (2008), as curvas de sorção de materiais celulósicos mostram uma baixa umidade sob umidades relativas reduzidas e um aumento exponencial quando se eleva a mesma. Tal comportamento comprova a alta sensibilidade das bandejas à água, fato já observado por outros autores (DEBIAGI; MARJORIE MARIM; MALI, 2014; JACOMETTI;

OLIVEIRA; YAMASHITA, 2014; MELLO; MALI, 2014; SALGADO et al., 2008; VERCELHEZE et al., 2012).

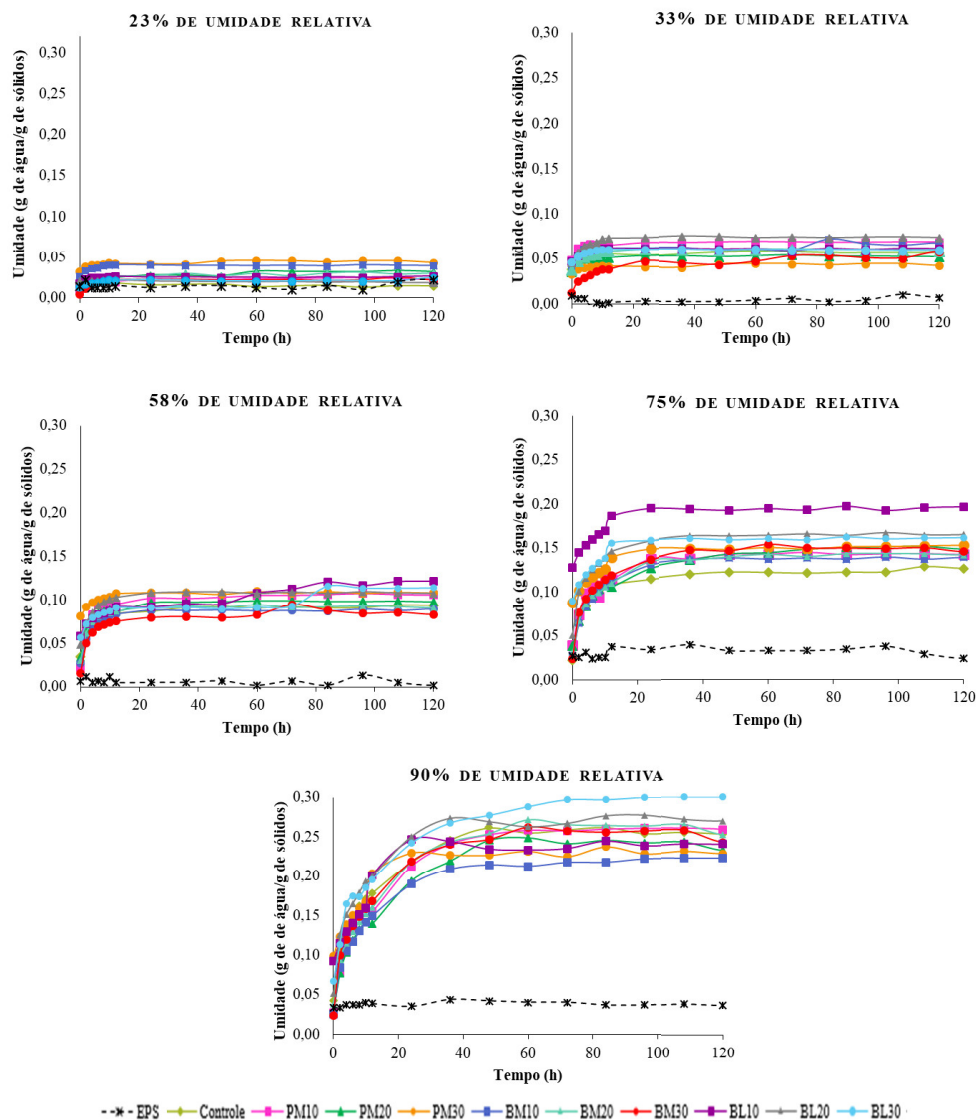
O modelo de GAB ajustou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, conforme comprovado através dos coeficientes de determinação (R^2) e pelos valores de erro relativo médio (ε) encontrados. Os valores de umidade da monocamada (m_0), calculados pelo modelo, estão correlacionados com os efeitos dos subprodutos adicionados. Esse parâmetro está relacionado à quantidade máxima de água que pode ser adsorvida na camada primária do material por massa de matéria seca. De acordo com a Tabela 3.6, o maior valor de monocamada foi obtido para a bandeja controle (1,60 g de água/g de sólidos), indicando que a incorporação dos subprodutos palha de milho (0,5; 0,7 e 0,6 g de água/g de sólidos para PM10, PM20 e PM30 respectivamente), bagaço de malte (0,7; 0,6 e 0,6 g de água/g de sólidos para BM10, BM20 e BM30 respectivamente) e bagaço de laranja (0,5; 0,9 e 0,3 g de água/g de sólidos para BL10, BL20 e BL30 respectivamente) à matriz de amido/bagaço de cana pode levar ao decréscimo da higroscopicidade, o que pode ser explicado através da alta concentração de compostos de natureza hidrofóbica, tais como lipídeos e proteínas, presentes na composição desses materiais fibrosos descrito no Capítulo 2.

O parâmetro C variou significativamente entre as bandejas produzidas, sendo esse relacionado à energia de entalpia da absorção de água na monocamada. Com base nesses valores, as interações entre a água e os componentes da matriz das bandejas adicionadas de palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja são mais fortes comparado a matriz da bandeja controle, estando de acordo com os resultados da umidade em água discutido no item 3.3 desse capítulo. Os valores encontrados para k, ou seja, para o calor de sorção das multicamadas das bandejas condiz com o resultado descrito anteriormente nos gráficos de sorção de água, já que as bandejas com maior teor de bagaço de laranja (BM30), apresentaram maior valor desse parâmetro (1,04), apresentação maiores taxas de sorção.

3.8 Cinética de sorção de umidade

As curvas das cinéticas de sorção de umidade das bandejas produzidas são apresentadas na Figura 3.12.

Figura 3.13 - Cinética de sorção de umidade das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais sob 23, 33, 58, 75 e 90% de URE a 25°C.



* EPS (poliestireno expandido), controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

Pode-se observar, através da Figura 3.13, que após cerca de 20 horas de armazenamento, o teor de umidade das amostras armazenadas sob URs de 23, 33, 58 e 75% alcançou um platô, indicando um equilíbrio entre a amostra e a UR de armazenamento. Para as amostras armazenadas sob UR de 90% o platô foi atingido após 36 horas.

As bandejas reforçadas com bagaço de laranja apresentaram maior perfil de sorção para URs de 33, 58, 75 e 90%, resultado condizente com o descrito no item 3.2 desse capítulo, onde as bandejas adicionadas desse subproduto mostraram-se mais úmidas. A bandeja controle apresentou menor sorção para URs 23 e 75%. As demais bandejas apresentaram padrões intermediários, não podendo-se definir uma única bandeja com comportamento menos higroscópico para todas as URs.

Os valores dos parâmetros R^2 , m_0 , k_1 e k_2 , obtidos pelo ajuste dos dados de cinética com os modelos de Peleg e de Singh e Kulshrestha, podem ser visualizados na Tabela 3.7. Em relação aos ajustes dos dados de cinética, o modelo de Singh e Kulshrestha obteve melhor ajuste ($R^2 > 0,74$) em comparação ao modelo de Peleg ($R^2 > 0,37$), para todas as amostras.

A bandeja de EPS obteve menor cinética de sorção em todas as umidades relativas, quando comparada as bandejas biodegradáveis, apresentando um incremento modesto de sorção com o aumento da umidade relativa a que fora acondicionada. Em polímeros reforçados com fibras vegetais, a natureza hidrofílica destas fibras aumenta a capacidade de absorção de água do material, quando comparado com o polímero isoladamente (PHOTAN et al., 2004).

Tabela 3.7 - Valores das constantes (m_0 , k_1 e k_2) e coeficiente de determinação (R^2) para equações de curvas de sorção (modelos de Peleg^(a) e de Singh e Kulshrestha^(b)) para as bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.

URE (%)	Amostra	Peleg ^(a)			Singh e Kulshrestha ^(b)			
		R^2	m_0 (g de água/g de sólidos)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (g de água/g de sólidos)	R^2	m_0 (g de água/g de sólidos)	k_1 (h ⁻¹) k_2 (g de água/g de sólidos)
23	Controle	0,79	-132,08	132,10	-1,00	0,81	0,0180	-0,0096 0,0060
	PM10	0,71	80,65	-80,63	-0,99	0,98	0,0114	0,0127 0,2765
	PM20	0,77	-644,25	644,28	-1,00	0,96	0,0103	0,0218 0,2942
	PM30	0,67	-79,79	79,83	-0,99	0,93	0,0335	0,0114 0,3936
	BM10	0,43	43,64	-43,61	-1,00	0,96	0,0269	0,0136 0,7572
	BM20	0,74	-157,73	157,75	-1,00	0,95	0,0159	0,0141 0,2740
	BM30	0,57	-109,39	109,41	-1,00	0,98	0,0046	0,0187 0,4743
	BL10	0,44	-578,12	578,14	-1,00	0,95	0,0184	0,0075 1,1764
	BL20	0,74	488,72	-488,70	-1,00	0,74	0,0210	-0,0965 0,0002
33	BL30	0,57	-770,01	770,03	-1,00	0,89	0,0134	0,0088 0,4201
	Controle	0,62	220,92	-220,87	-1,00	0,98	0,0387	0,0196 0,4434
	PM10	0,50	866,78	-866,71	-1,00	0,99	0,0494	0,0197 1,1143
	PM20	0,53	-525,04	525,09	-1,00	0,99	0,0361	0,0183 0,7698
	PM30	0,67	73,11	-73,05	-0,99	0,93	0,0573	0,0116 0,3936
	BM10	0,60	-359,10	359,15	-1,00	0,89	0,0386	0,0270 0,5267
	BM20	0,58	251,28	-251,23	-1,00	0,99	0,0377	0,0242 0,4057
	BM30	0,84	420,81	-420,78	-1,00	0,98	0,0141	0,0416 0,1397
	BL10	0,37	-253,97	254,03	-1,00	0,94	0,0477	0,0144 0,8173
	BL20	0,54	155,59	-155,53	-1,00	0,99	0,0456	0,0302 0,4850
	BL30	0,41	-525,14	525,20	-1,00	0,96	0,0470	0,0142 0,7236

Continuação da Tabela 3.7

URE (%)	Amostra	Peleg ^(a)				Singh e Kulshrestha ^(b)			
		R ²	m ₀ (g de água/g de sólidos)	k ₁ (h ⁻¹)	k ₂ (g de água/g de sólidos)	R ²	m ₀ (g de água/g de sólidos)	k ₁ (h ⁻¹)	k ₂ (g de água/g de sólidos)
58	Controle	0,65	-1667,40	1667,47	-1,00	0,99	0,0347	0,0592	0,4332
	PM10	0,58	628,44	-628,36	-1,00	0,99	0,0220	0,0857	0,5818
	PM20	0,61	-1250,91	1250,99	-1,00	0,99	0,0337	0,0667	0,4787
	PM30	0,63	-1155,65	1155,74	-1,00	0,99	0,0806	0,0293	0,3550
	BM10	0,58	419,96	-419,89	-1,00	0,99	0,0261	0,0648	0,4878
	BM20	0,55	-1321,50	1321,57	-1,00	0,99	0,0297	0,0649	0,5784
	BM30	0,63	264,04	-263,98	-1,00	0,99	0,0159	0,0713	0,4530
	BL10	0,93	-32,91	32,99	-1,00	0,99	0,0694	0,0665	0,0261
	BL20	0,59	419,93	-419,84	-1,00	0,99	0,0480	0,0636	0,4108
	BL30	0,87	1351,95	-1351,87	-1,00	0,88	0,0619	0,0479	0,1006
75	Controle	0,66	-1252,29	1252,37	-1,00	0,99	0,0226	0,1038	0,3890
	PM10	0,72	421,56	-421,46	-1,00	0,98	0,0405	0,1075	0,2312
	PM20	0,82	-2929,76	2929,84	-1,00	0,99	0,0403	0,1165	0,1382
	PM30	0,75	666,71	-666,59	-1,00	0,99	0,0862	0,0702	0,1589
	BM10	0,72	-2931,41	2931,50	-1,00	0,99	0,0280	0,1166	0,2216
	BM20	0,75	-1254,59	1254,68	-1,00	0,99	0,0314	0,1173	0,1990
	BM30	0,71	-2931,49	2931,59	-1,00	0,99	0,0264	0,1282	0,2531
	BL10	0,74	6,77	-6,61	-1,00	0,98	0,1264	0,0759	0,1619
	BL20	0,68	-2929,54	2929,66	-1,00	0,99	0,0519	0,1175	0,3105
	BL30	0,70	421,09	-420,96	-1,00	0,98	0,0879	0,0779	0,2067

Continuação da Tabela 3.7

URE (%)	Amostra	Peleg ^(a)			Singh e Kulshrestha ^(b)				
		R ²	m ₀ (g de água/g de sólidos)	k ₁ (h ⁻¹)	k ₂ (g de água/g de sólidos)	R ²	m ₀ (g de água/g de sólidos)	k ₁ (h ⁻¹)	k ₂ (g de água/g de sólidos)
90	Controle	0,79	-1256,17	1256,31	-1,00	0,99	0,0477	0,2292	0,1307
	PM10	0,82	-2934,48	2934,60	-1,00	0,99	0,0301	0,2554	0,1070
	PM20	0,82	-1256,15	1256,26	-1,00	0,99	0,0332	0,2374	0,0914
	PM30	0,76	-2094,46	2094,62	-1,00	0,98	0,0930	0,1538	0,1242
	BM10	0,81	-1255,91	1256,02	-1,00	0,99	0,0318	0,2067	0,1240
	BM20	0,83	-1256,14	1256,27	-1,00	0,99	0,0440	0,2495	0,0891
	BM30	0,80	317,33	-317,19	-1,00	0,99	0,0328	0,2439	0,1253
	BL10	0,76	-1255,90	1256,06	-1,00	0,97	0,0832	0,1789	0,1059
	BL20	0,77	1462,97	-1462,80	-1,00	0,99	0,0571	0,2330	0,1569
	BL30	0,83	422,13	-422,02	-1,00	0,99	0,0440	0,1836	0,0924

* EPS (poliestireno expandido), controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

^(a) $m(t) = m_0 + t + k_1 + (k_2 \cdot t)$; m: umidade no tempo t, m₀: umidade no tempo 0, k₁: constante de taxa, k₂: constante de capacidade de absorção de água.

^(b) $m(t) = m_0 + ((k_1 \cdot k_2 \cdot t) / (k_2 \cdot t + 1))$; m: umidade no tempo t, m₀: umidade no tempo 0, k₁: constante de taxa, k₂: constante de capacidade de absorção de água.

3.9 Propriedades mecânicas

Os valores das propriedades mecânicas das bandejas produzidas a partir de amido reforçadas com diferentes subprodutos agroindustriais são apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Propriedades mecânicas de bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.

Amostra *	Tensão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)
EPS	0,73 ± 0,01 ^a	4,69 ± 0,06 ^a	22,36 ± 0,05 ^a
Controle	0,46 ± 0,06 ^b	0,78 ± 0,12 ^b	55,88 ± 0,09 ^{bcd}
PM10	0,47 ± 0,07 ^b	0,65 ± 0,03 ^b	68,23 ± 0,08 ^{def}
PM20	0,49 ± 0,05 ^b	0,70 ± 0,03 ^b	70,96 ± 0,09 ^{def}
PM30	0,57 ± 0,02 ^b	0,74 ± 0,08 ^b	74,32 ± 0,07 ^{ef}
BM10	0,49 ± 0,07 ^b	0,60 ± 0,04 ^b	76,05 ± 0,01 ^f
BM20	0,37 ± 0,09 ^b	0,44 ± 0,02 ^b	52,60 ± 0,19 ^{bc}
BM30	0,29 ± 0,03 ^b	0,38 ± 0,03 ^b	50,50 ± 0,04 ^{bc}
BL10	0,49 ± 0,04 ^b	0,63 ± 0,06 ^b	64,87 ± 0,06 ^{cde}
BL20	0,33 ± 0,03 ^b	0,63 ± 0,06 ^b	43,70 ± 0,08 ^{ab}
BL30	0,20 ± 0,01 ^b	0,72 ± 0,06 ^b	27,40 ± 0,03 ^a

^{a,b,c,d,e} Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p < 0,05$) entre amostras.

* EPS (poliestireno expandido), Controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

Embora sem diferença significativa ($p < 0,05$), a tensão na ruptura das bandejas foi afetada pela adição dos diferentes subprodutos. A presença do farelo de palha de milho provocou aumento na resistência mecânica enquanto os bagaços de malte e de laranja causaram efeito contrário. Diversos autores encontraram valores superiores aos obtidos no presente trabalho, entretanto o método de produção das bandejas foi diferente, o que pode ter influenciado numa maior compactação e consequente maior resistência das amostras

(MARENGO; VERCELHEZE; MALI, 2013; MATSUDA et al., 2013; MELLO; MALI, 2014; SCHMIDT; LAURINDO, 2010).

A bandeja produzida com a formulação PM30 apresentou o maior valor de tensão na ruptura (0,56 MPa). No Capítulo 2, foi demonstrado que a palha de milho apresentou a segunda menor densidade dentre os farelos dos subprodutos, ficando atrás apenas do bagaço de cana-de-açúcar. Segundo Protásio et al. (2011), quanto menor a densidade a granel da biomassa, melhor será a acomodação das partículas após a compactação, o que pode influenciar na resistência das bandejas e corroborar com os resultados encontrados neste capítulo. O teor de umidade, citado no item 3.2 do presente Capítulo, também é responsável por essas diferenças na resistência das bandejas formadas. De fato, o maior teor de umidade nas embalagens adicionadas de bagaço de laranja exerce um efeito plastificante importante e bem conhecido, o que reduz a resistência mecânica, caracterizada pelo parâmetro tensão (PELISSARI et al., 2013). Segundo Araújo (2002), as moléculas de água ao se alojarem entre as cadeias macromoleculares aumentam a mobilidade molecular do polímero já que reduz a força de atração entre elas. Com o aumento da umidificação, há um aumento da tenacidade e redução da resistência à tração, compressão e flexão e módulo de elasticidade

A elongação na ruptura indica a flexibilidade e a capacidade de estiramento das bandejas. As amostras adicionadas de palha de milho (PM10, PM20 e PM30) apresentaram os melhores resultados dessa propriedade, enquanto as bandejas adicionadas de bagaço de malte (BM10, BM20 e BM30) tiveram a menor elongação, entretanto não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre as amostras (Tabela 3.7).

O módulo de Young, também conhecido como módulo de elasticidade, diz respeito à rigidez da embalagem, sendo que quanto maior este módulo, mais rígido é o material (OLIVEIRA DE MORAES et al., 2015). De maneira geral, a incorporação das fibras às bandejas (com exceção do bagaço de laranja) foi capaz de aumentar o módulo de Young, gerando bandejas mais rígidas em relação à embalagem controle. Em comparação a bandeja tradicional de EPS, todas as bandejas biodegradáveis apresentaram valores superiores de módulo de Young. Este comportamento pode ser explicado pela presença das fibras, que se entrelaçam durante o processo de secagem das embalagens dando origem à uma rede estrutural compacta, conforme visualizado pelas micrografias de superfície e seção transversal. Ademais, segundo Debiagi et al. (2012), a similaridade entre as fibras adicionadas e o amido empregado, é o que possibilita uma forte rede entre as cadeias da matriz polimérica e as fibras empregadas na bandeja.

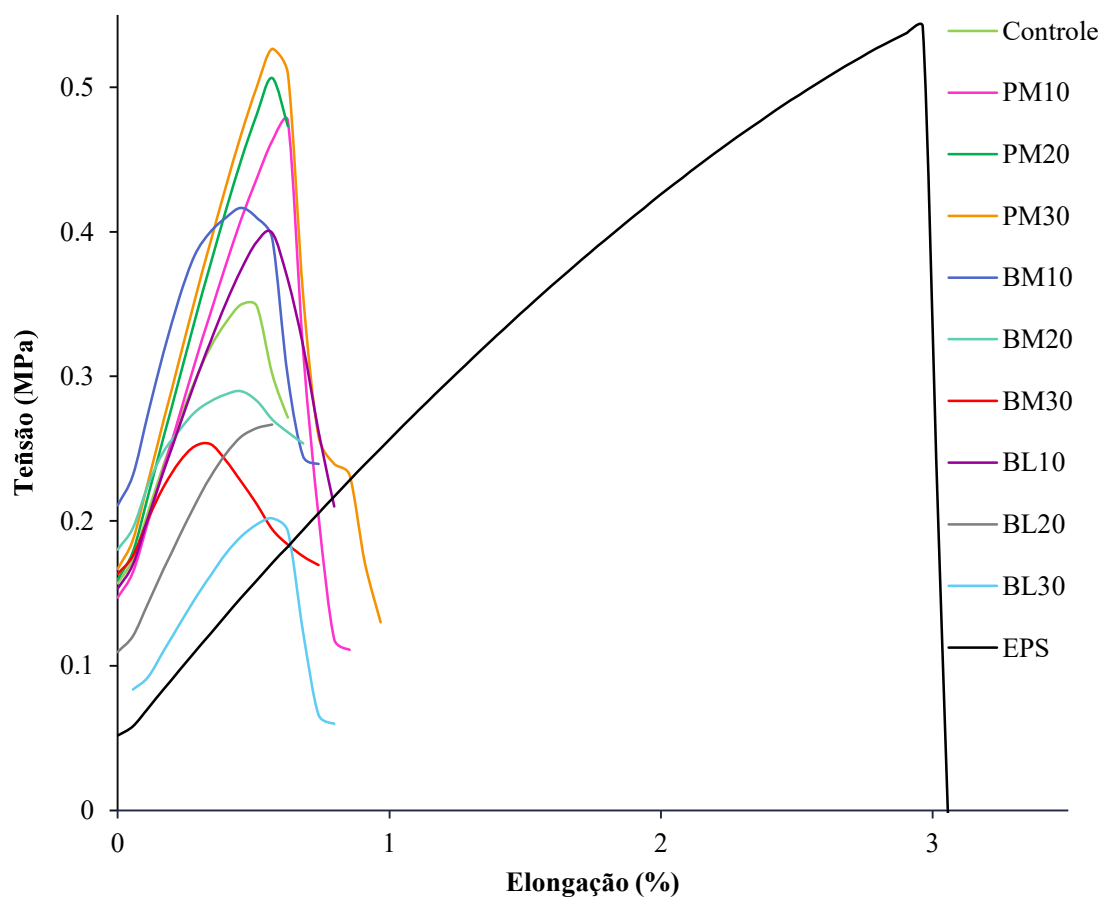
Nos itens 3.2 e 3.5 desse Capítulo, constatou-se uma forte adesão interfacial entre o farelo de palha de milho e a matriz de amido/cana-de-açúcar, o que pôde contribuir a diminuir a penetração da água, reduzindo a higroscopicidade e, conseqüentemente, evitando o agravamento dos desempenhos mecânicos dos compósitos. Tal fato foi confirmado pelos resultados do teste de tração, onde as bandejas adicionadas com palha de milho apresentaram os maiores valores de tensão na ruptura (0,47; 0,49 e 0,57 MPa, para PM10, PM20 e PM30, respectivamente), embora esses não tenham se diferenciado estatisticamente.

De maneira geral, para as bandejas de bagaço de malte e bagaço de laranja, foi observado que, o aumento gradual do teor de subproduto adicionado provocou uma redução do valor de tensão e aumento da elongação. A adição dos subprodutos da agroindústria da cerveja e da laranja provocou a formação de bandejas menos compactas, com pequenas fissuras, o que foi responsável por diminuir a força de ligação interna entre matriz/reforço e reduzir a resistência desses compósitos.

As bandejas com adição de 30% de bagaço de laranja (BL30) obtiveram o menor valor de tensão na ruptura. Vale ressaltar que a força de ligação interna é muito dependente da densidade, de modo que, o aumento das forças de ligação interna provoca o aumento da densidade e conseqüente resistência do compósito (YOUSSEF et al., 2015). Tal observação está de acordo com os resultados de densidade, onde foi observado menor valor para a amostra BL30 (0,12 g/cm³).

Para melhor visualização dos resultados reportados, construiu-se as curvas de tensão *versus* elongação dos materiais biocompósitos à base de amido e bagaço de cana reforçados com os diferentes subprodutos agroindustriais (FIG. 3.14), na qual percebe-se que a adição de subprodutos agroindustriais não influenciou na elongação dos materiais formados, porém interferiu na força necessária para ruptura.

Figura 3.14 - Curvas típicas de tensão *versus* elongação obtidas para as bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.

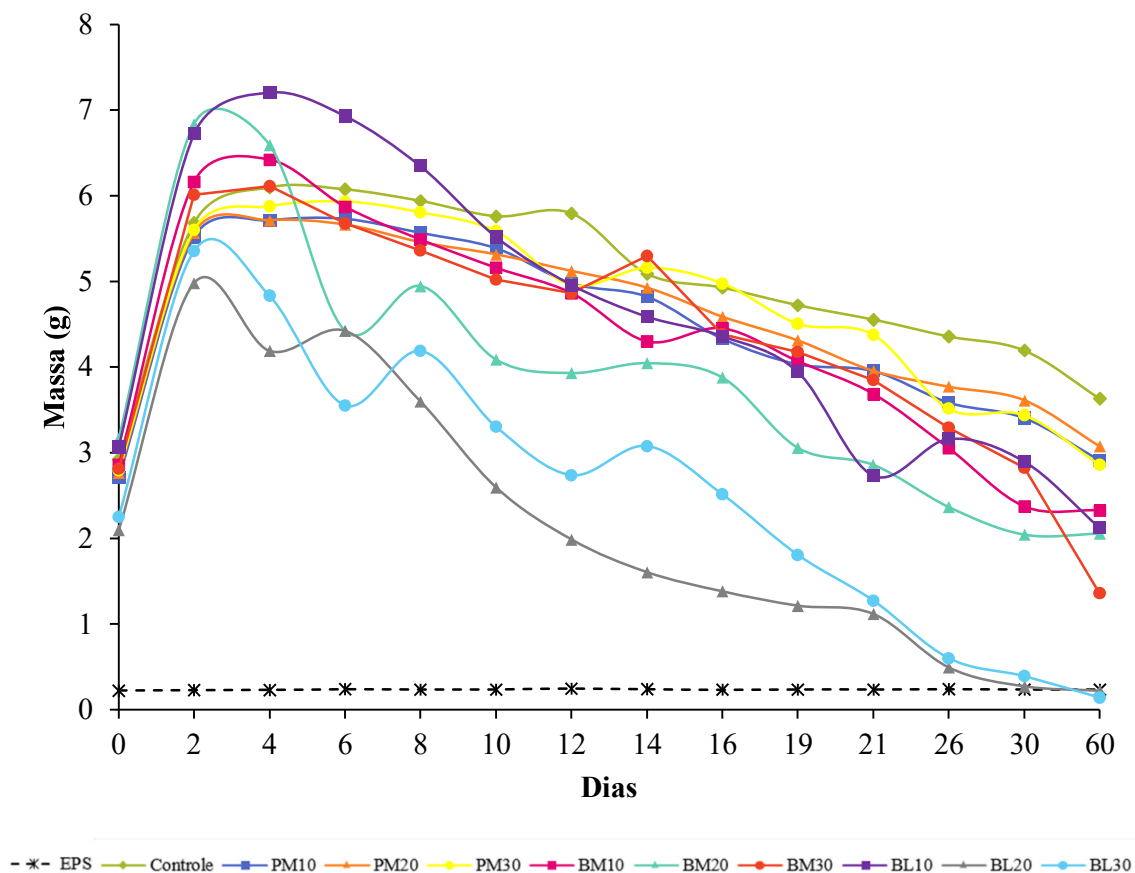


EPS (poliestireno expandido), controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

3.10 Teste de biodegradabilidade

O resultado da perda de massa em função do tempo das bandejas biodegradáveis e da bandeja tradicional de EPS (isopor) que permaneceram enterradas nos recipientes contendo terra é apresentado na Figura 3.15.

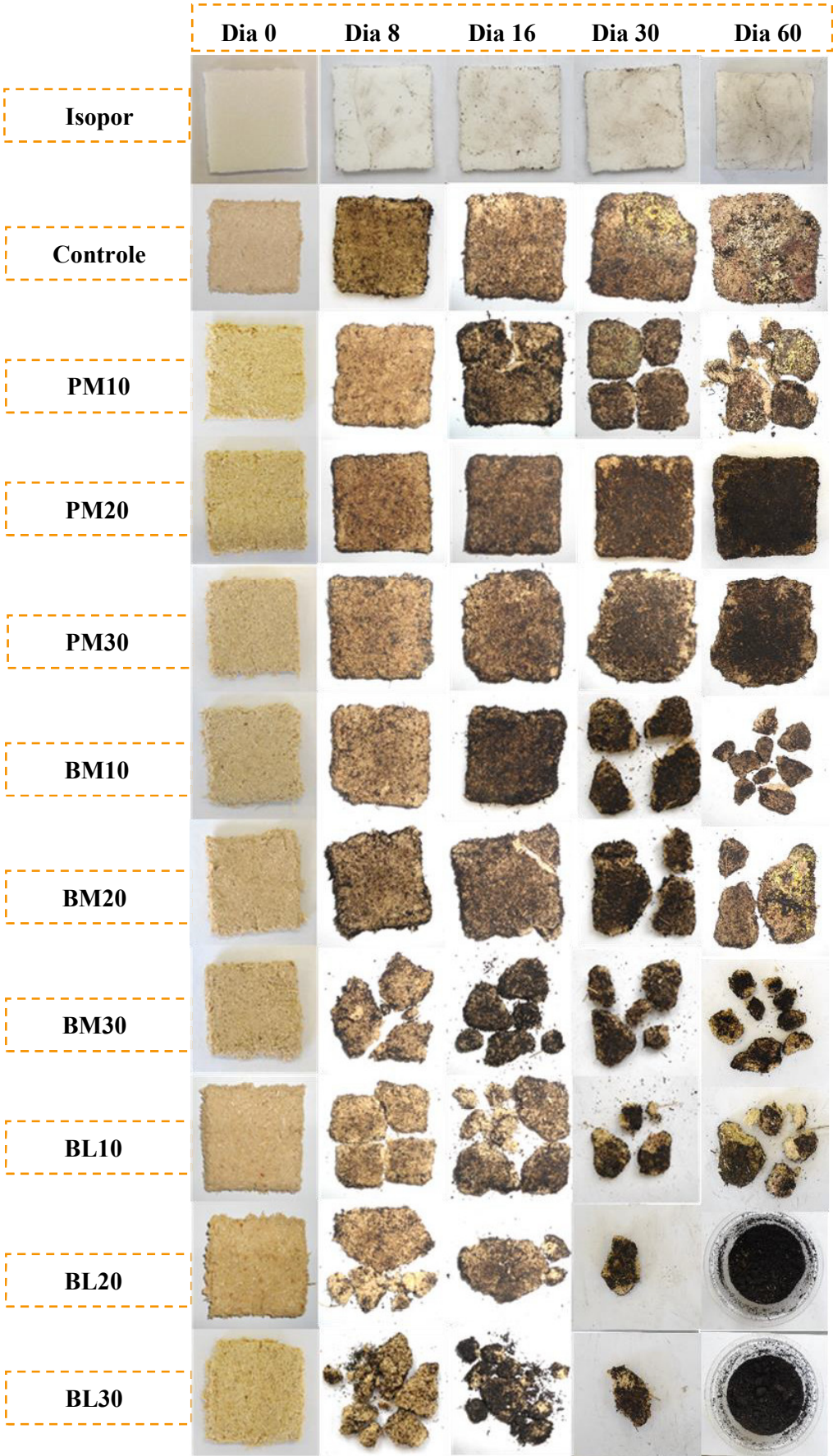
Figura 3.15 - Análise de perda de peso das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.



EPS (poliestireno expandido), controle (amido/bagaço de cana-de-açúcar), PM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% palha de milho), PM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% palha de milho), PM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% palha de milho), BM10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de malte), BM20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de malte), BM30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de malte), BL10 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/10% bagaço de laranja), BL20 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/20% bagaço de laranja), BL30 (amido/bagaço de cana-de-açúcar/30% bagaço de laranja).

Fotos foram tiradas das amostras submetidas ao teste, antes de entrarem em contato com o solo e ao término de cada pesagem. Após 60 dias enterradas, as embalagens contendo bagaço de laranja se degradaram totalmente, sem deixar resíduos, ao contrário do EPS que permaneceu inalterado durante o tempo de análise, como mostra a Figura 3.16.

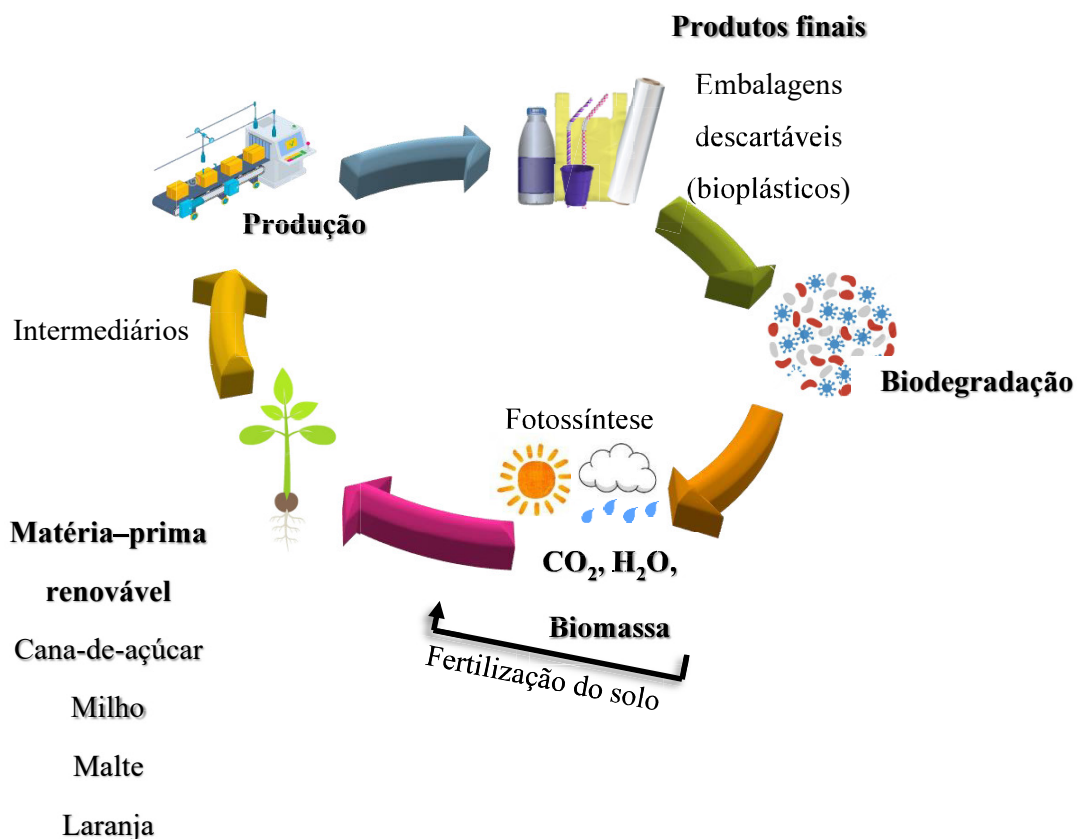
Figura 3.16 - Análise de biodegradabilidade das bandejas de amido de mandioca e bagaço de cana-de-açúcar reforçadas com subprodutos agroindustriais.



Conforme observado na Figura 3.15, todas as bandejas biodegradáveis produzidas apresentaram aumento de massa a partir do primeiro dia e um pico entre o segundo e o quarto dia, o que pode ser devido à absorção de água das amostras visto que a terra possui umidade em torno de 40%. Após esse período ocorreu um declínio progressivo no peso das amostras, indicando a perda de massa devido à ação dos microrganismos decompositores, podendo esses serem observados na foto obtida da bandeja controle nos dias 30 e 60 (FIG. 3.16).

A biodegradação é um processo complexo que envolve grande número e variedade de microrganismos na decomposição, existindo pelo menos quatro tipos distintos de microrganismos aeróbicos, são eles: celulolíticos, hemicelulolíticos, pectinolíticos e lignolíticos, sendo responsáveis por mineralizar a proporção do carbono do biopolímeros em CO₂, reestabelecendo o ciclo do carbono (FIG. 3.17) (NAIR et al., 2017). Apesar da morfologia das estruturas sugerirem tipos fúngicos, como mostrado na Figura 3.16 para a amostra BM20 no dia 60, não há possibilidade, somente com a análise visual inferir sobre as especificidades de gêneros, sendo necessária a realização de testes.

Figura 3.17 - Ciclo de vida dos materiais biodegradáveis.



A degradação dos polímeros naturais, tais como proteínas, amido e celulose, no solo, ocorre em duas etapas; a primeira consiste numa simples hidrólise que degrada a fração amilácea sem afetar a estrutura da bandeja; e, na segunda etapa, ocorre a degradação dos compostos pelas enzimas microbianas que geram em nível superficial fragmentos da mistura de polímero, para assim ocorrer a assimilação dos subprodutos pelos microrganismos do solo (SHIMAO, 2001).

Quantitativamente e visualmente, verificou-se que as amostras contendo bagaço de laranja foram as mais susceptíveis ao processo degradativo, sendo as amostras BL20 e BL30 completamente degradadas após 60 dias de análise. A alta perda de massa dos compósitos adicionados de bagaço de laranja pode ter sido potencializada pela existência de fraturas já provenientes antes do enterro em solo vegetal. As bandejas adicionadas de bagaço de malte foram as segundas com degradação mais rápida. Tal fato pode estar relacionado, além da menor compactação, que facilita o processo degradativo, à grande quantidade de proteínas presentes

no bagaço de malte. Esses compostos oferecem uma excelente fonte de carbono para o crescimento microbiano e são ótimo substratos à hidrólise enzimática (EMADIAN, 2017).

Poucos são os trabalhos referentes a testes de biodegradação encontrados na literatura que simulem condições naturais para plásticos sintéticos, já que esses devem ser feitos por períodos muito longos. Em estudos realizados por Santos et al. (2013) avaliou-se a degradação de sacolas de polietileno tradicional em condições controladas de laboratório. Os autores não obtiveram uma degradação significativa em um período de incubação de 180 dias. Muller et al. (2001), em seu artigo de revisão, preveem o tempo de vida geral de garrafas de PET (Polietileno tereftalato), de 16 a 48 anos. Em solo, Albertsson e Karlsson (1990) conseguiram observar alterações significativas que demonstraram a ocorrência dos três estágios na degradação do PE. Estes autores acompanharam um sistema de biotratamento durante 10 anos, o que mostra a resistência do material à degradação em condições naturais. Orhan et al. (2004) observaram alterações macroscópicas e perda de massa significativas em amostras de PEAD, PEBD e PEBD com aditivos pró-oxidantes em período mais curto de 15 meses, não chegando, porém, a observar o último estágio de degradação. Sielicki et al. (1978) determinaram a taxa de degradação em solo do EPS por um período de 4 meses como sendo de 1%. Otake et al. (1995) realizaram um estudo de biodegradação em solo por mais de 32 anos, não sendo possível encontrar nenhuma evidência de biodegradação para resina de poliestireno. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores (Hocking 1991; Kaplan; Gautam et al., 2007).

A metodologia do solo simulado preconizada pela norma ASTM G160-03 está sujeita a variáveis que podem influenciar o resultado final, como por exemplo, a fragmentação das bandejas e o carreamento de solo no material. Entretanto, satisfaz como método comparativo para avaliação de perda de massa.

4. CONCLUSÃO

Todos os subprodutos utilizados (bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja) apresentaram afinidade entre si e entre a matriz de amido, originando compósitos com boa interação de seus componentes, preferencialmente quando utilizados em baixas concentrações. Além disso, o aproveitamento destas matérias-primas agrega valor aos produtos principais, gerando materiais de excelente qualidade, e permitindo uma produção mais limpa, reduzindo a dependência do petróleo e minimizando os problemas ambientais gerados pelo seu uso.

As bandejas biodegradáveis produzidas apresentaram boa aparência e distribuição das fibras, conforme evidenciado visualmente através da análise de microscopia eletrônica de varredura, bem como excelentes características de manuseio, sendo adequadas ao uso comercial e produção em larga escala. Todas as embalagens, quando armazenadas sob média e elevadas umidades relativas, apresentaram alta capacidade de sorção de água, sugerindo seu uso como embalagens para produtos secos ou com baixa taxa de exsudação de líquidos.

As análises mecânicas foram influenciadas pela adição de diferentes teores de farelos de palha de milho, bagaço de malte e bagaço de laranja, sendo as bandejas mais rígidas àquelas adicionadas do primeiro subproduto citado. Conforme o aumento da concentração da palha de milho, houve maior interação entre as cadeias poliméricas da matriz do amido e as fibras adicionadas, o que possibilitou a formação de bandejas mais rígidas. Entretanto, para as bandejas contendo altos teores de bagaço de malte e bagaço de laranja (acima de 20%), a interação fibra/matriz de amido começa a enfraquecer, perdendo a rigidez, elasticidade e resistência máxima à tração. Todas bandejas biodegradáveis mostraram-se mais rígidas que às bandejas de EPS (isopor) tradicionais.

Em relação ao teste de biodegradabilidade, as embalagens biodegradáveis iniciaram o processo de degradação em contato com o solo, sendo mais pronunciado para as bandejas reforçadas com o bagaço de laranja. Àquelas adicionadas de 20 e 30% desse subproduto foram completamente degradadas após 60 dias de análise, enquanto que a bandeja de EPS não sofreu degradação visível, aumentando, inclusive, de peso possivelmente à adsorção de água do ambiente.

Os resultados indicam que o subproduto fibroso da indústria sucroalcooleira quando aliado principalmente à palha de milho apresentam elevado potencial de utilização em compósitos de amido, permitindo sugerir ao mercado, uma excelente alternativa de utilização desse subproduto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL HAKIM, A. A.; NASSAR, M.; EMAM, A.; SULTAN, M. Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 301–307, 2011.

ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethylene. **Progress in Polymer Science**, v. 15, p. 177-192, 1990.

ARAÚJO, Rogério Gomes. **Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas de poliamida 4,6/poliamida 6**. 2002. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

ASTM, American Society for Testing and Materials. Designation D 6400 – 99, **Standard Specification for Compostable Plastics**, Philadelphia: ASTM, 1999.

ASTM - American Society for Testing and Materials. **Standard test methods for water vapor transmission of material** - E-96-00. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 2002.

ASTM, American Society for Testing and Materials. ASTM G160-03: **Standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial** (Vol. 14.04). West Conshohocken: ASTM, 2004.

ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM D882-12. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. **Book of Standards**: ASTM International, v. 08.01, 2012.

BARROS, J. F. M. **Desdobro e caracterização tecnológica das madeiras de *Eucalyptus grandis* Hill ex-Maiden e *Eucalyptus cloeziana* F. Muell para a indústria moveleira**. 54f. 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

BAYNES, J.; DOMINICZAK, M. H. **Bioquímica Médica**. 4ª edição ed. Rio de Janeiro: ElsevierBrasil, 2015.

BÉNÉZET, J. C. STANOJLOVIC-DAVIDOVIC, A.; BERGERET, A.; FERRY, L.; CRESPIY, A. Mechanical and physical properties of expanded starch, reinforced by natural fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 435–440, 2012.

BERGO, P.; MORAES, I. C. F.; SOBRAL, P. J. A. Effects of Different Moisture Contents on Physical Properties of PVA-Gelatin Films. **Food Biophysics**, v. 7, n. 4, p. 354–361, 2012.

BERKUN, D.; MONZÓN, M. D.; TIHMNHOGU, F.; ALTINKAYA, A. Sorption and diffusion of water vapour on edible films. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 94, p. 683–686, 2008.

BOUCHONNEAU, N.; CARVALHO, A. R.; MACÊDO, A. R. L.; VIANA, L. U.; NASCIMENTO, A. P.; DUARTE, J. B. F.; MACÊDO, A. R. M. Análise da absorção de água em dois polímeros expandidos: desenvolvimento do módulo de fluabilidade de um

mini-robô submarino. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 181-187, 2010.

BROCKHAUS, S.; PETERSEN, M.; KERSTEN, W. A crossroads for bioplastics: exploring product developers' challenges to move beyond petroleum-based plastics. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 84–95, 2016.

CARR, LAURA G.; PARRA, D. F.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B.; BUCHLER, P. M. Influence of fibers on the mechanical properties of cassava starch foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, p. 179–183, 2006.

CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Effect of thermal and enzymatic treatment on the properties of gelatin films. **Food Science and Technology**, v.26, p. 495-501, 2006.

CASTIGLIONI, A.; Castellani, G.; Cuder, S. C. Relevant materials parameters in cushioning for EPS foams. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 534, p. 71–77, 2017.

CERQUEIRA, E. F.; BAPTISTA, C. A. R. P.; MULINARI, D. R. Mechanical behaviour of polypropylene reinforced palm fibers composites. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 2034–2039, 2011.

CINELLI, P.; CHIELLINI, E.; LAWTON, J. W.; IMAM, S. H. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 5, p. 1147–1155, 2006.

CRUZ-TIRADO, J. P.; SICHE, R.; CABANILLAS, A.; DÍAS-SÁNCHEZ, L.; VEJARANO, R.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Properties of baked foams from oca (*Oxalis tuberosa*) starch reinforced with sugarcane bagasse and asparagus peel fiber. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 178–185, 2017.

CORRADINI, E.; FERREIRA, F. C.; AGNELLI, J. A. M.; MARCONCINI, J. M. MATTOSO, L. H. C.; ROSA, M. F. Absorção de Água, Solubilidade em Água, Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Compósitos de Glúten de Milho e Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) Reforçados com Fibras de Coco Verde. **Polímeros**, v. 23, p. 807-813, 2013.

CUQ, B.; GONTARD, N.; GUILBERT, S. Thermoplastic properties of fish myofibrillar proteins: application to biopackaging fabrication. **Polymer**, v. 38, n. 16, p. 4071–4078, 1997.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Biodegradable foams based on starch, polyvinyl alcohol, chitosan and sugarcane fibers obtained by extrusion. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, p. 1043–1052, 2011.

DEBIAGI, F.; MARIM, M. B.; MALI, S. Properties of Cassava Bagasse and Polyvinyl Alcohol Biodegradable Foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 269-276, 2014.

DEBIAGI, F.; IVANO, L. R. P. F. M.; NASCIMENTO, P. H. A.; MALI, S. Starch biodegradable packaging reinforced with lignocelulosic fibers from agroindustrial wastes. **Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 1, p. 57-67, 2012.

ELLEUCH, M.; BEDIGIAN, D.; ROISEUX, O.; BESBES, S.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterization, technological functionality and commercial applications: a review. **Food Chemistry**, v. 124, p. 411-421, 2011.

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, v. 59, p. 526-536, 2017.

FARAH, N. H.; SALMAH, H.; MARLIZA, M. Effect of Butyl Methacrylate on Properties of Regenerated Cellulose Coconut Shell Biocomposite Films. In: 5th International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment (RAMM) & 2nd International Postgraduate Conference on Materials, Mineral and Polymer (MAMIP), 2015.

FENG, Y. H.; FENG, Y.; CHENG, T.; YANG, W.; MA, P.; HE, H.; YIN, X.; YU, X. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 111, n. March 2017, p. 285–291, 2018.

FERNANDES, B. S.; PINTO, F. C.; CABRAL-ALBURQUERQUE, E. C. M.; FIALHO, R. L. Free-Radical Polymerization of Urea, Acrylic Acid, and Glycerol in Aqueous Solutions. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 1219–1229, 2015.

FRANCISCO JUNIOR, W. E. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. **Química nova na escola**. n° 29, 2008.

GAUTAM, R.; BASSI, A. S.; YANFUL, E. K. A review of biodegradation of synthetic plastic and foams. **Appl. Biochem. Biotechnol**, v. 141, p. 85–108, 2007.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J-L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v.58, n.1, p.206–211, 1993.

GUIMARÃES, J. L. et al. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 3, p. 407–415, 2009.

HOCKING, M. B. Paper Versus Polystyrene: A Complex Choice. **Science**, v. 251, p. 504–505, 1991.

IBRAHIM, M. M.; FROLLINI, E.; DA SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Banana fibers and microfibrils as lignocellulosic reinforcements in polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 811–819, 2010.

IVANOVA, D. S.; ANGARSKA, J. K.; MANEV, E. D.; TACHEV, K. D.; Critical thickness of foam films stabilized by nonionic or ionic surfactants and their mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 519, p. 34–45, 2017.

JACOMETTI, G. A.; OLIVEIRA, S. M.; YAMASHITA, F. **Use of fibrous residue from banana pseudo-stems to produce biodegradable starch-based foams**. XIV SLAP e XII CIP. *Anais...Porto de Galinhas*: 2014.

JANDAS, P. J.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Renewable resource-based biocomposites of various surface treated banan fiber and poly lactic acid: characterizaton and biodegradability. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, p. 583-595, 2012.

KAISANGSRI, N.; KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N. Characterization of cassava starch based foam blended with plant proteins, kraft fiber, and palm oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 70–77, 2014.

KAPLAN, D. L.; HARTENSTEIN, R.; SUTTER, Biodegradation of polystyrene, poly(metnly methacrylate), and phenol formaldehyde. **J. Appl. Environ. Microbiol.**, v. 38, p. 551–553, 1979

KOCAMAN, S.; KARAMAN, M. GURSOY, M.; AHMETI, G. Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 159, p. 48-57, 2017.

LUZ, S. M.; DEL TIO, J; ROCHA, G. J. M. GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JUNIOR, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites:

Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1362–1369, 2008.

MACEDO, J. S. ; COSTA, M. F. ; TAVARES, M. I. B. ; THIRÉ, R. S. M. Preparation and characterization of composites based on polyhydroxybutyrate and waste powder from coconut fibers processing. **Polymer Engineering and Science**, v. 50, p. 1466–1475, 2010.

MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 353–359, 2010.

MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, p. 680–685, 2013.

MATSUDA, D. K. M.; VERCEHEZE, A. E. S.; CARVALHO, G. M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705–711, 2013.

MCGUIRE, R. G. Reporting of objective color measurements. **Horticultural Science**, v. 27, p. 1254–1255, 1992.

MELLO, L. R. P. F.; MALI, S. Use of malt bagasse to produce biodegradable baked foams made from cassava starch. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 187–193, 2014.

MULLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values, **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 293–299, 2009.

NAIR, N. R.; SEKHAR, V. C.; NAMPOOTHIRI, K. M.; PANDEY, A. Biodegradation of Biopolymers. In: *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, p. 739–755, 2017.

OLIVEIRA DE MORAES, J.; SCHEIBE, A. S.; AUGUSTO, B.; CARCIOFI, M.; LAURINDO, J. B. Conductive drying of starch-fiber films prepared by tape casting: PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, p. 1216–1219, 1988.

ORHAN, Y.; HRENOVIC, J.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil conditions. **Acta Chim. Slov.**, n. 51, p. 579–588, 2004.

OTAKE, Y.; KOBAYASHI, T.; ASABE, H.; MURAKAMI, N.; ONO, K. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 56, p. 1789–1796. 1995.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain banana (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 681-690, 2013

POLAT, S.; USLU, M. K.; AYGÜN, A.; CERTEL, M. The effects of the addition of corn husk fibre, kaolin and beeswax on cross-linked corn starch foam. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 2, p. 267–276, 2013.

PORNSUKSOMBOON, K.; HOLLÓ, B. B.; SZÉCSÉNYI, K. M.; KAEWTATIP, K. Properties of baked foams from citric acid modified cassava starch and native cassava starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 107–112, 2016.

PRANDL, O.; FISCHER, A.; SCHIMIDHOFER, T.; SINELL, H. **Tecnologia de higiene de la carne**. Zaragoza: Acribia, 1994. 855 p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; KIMURA, M.; AMAYA-FARFAN, J. **Fontes brasileiras de carotenóides – Tabela brasileira de composição de carotenóides em alimentos**, Ministério do Meio Ambiente, 2008.

SALGADO, P. R.; SCHMIDT, V. C.; ORTIZ, S. E. M.; MAURI, A. N.; LAURINDO, J. B. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 3, p. 435–443, 2008.

SANTOS, V. P.; PATRÍCIO, P. S. O.; AROEIRA, B. M. **Estudo comparativo da degradação em solo de diferentes tipos de sacolas plásticas**. 12º Congresso Brasileiro De Polímeros - CBPOL, **Anais...** p. 22-26, 2013.

SCHMIDT, V. C. R.; LAURINDO, J. B. Characterization of foams obtained from cassava starch, cellulose fibres and dolomitic limestone by a thermopressing process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, p. 185-192, 20110.

SHAO, X.; HE, L.; MA, L. **Water Absorption and FTIR Analysis of Three Type Natural Fiber Reinforced Composites**. 2nd International Forum on Electrical Engineering and Automation (IFEEA 2015) Water. **Anais...**2016

SHIMAO, M. Biodegradation of plastics. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 12, p. 242-247, 2001.

SIELICKI, M.; FOCHT, D. D.; MARTIN, J. P. Microbial degradation of [14C] polystyrene and 1, 3-diphenylbutane. **Can. J. Microbiol.** V. 24, p. 798–803, 1978.

SINGH, B. P. N.; KULSHRESTHA, S. P. Kinetics of water sorption by soybean and pigeonpea grains. **Journal of Food Science**, v. 52, p. 1538-1544, 1987.

SJÖQVIST, M, BOLDIZAR, A, RIGDAHL, M. Processing and water absorption behavior of foamed potato starch. **Journal of Cellular Plastics**, v. 46, p. 497–497, 2010.

SOBRAL, P. J. do A. Influência da espessura sobre certas propriedades de biofilmes à base de proteínas miofibrilares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.35, p.1251-1259, 2000.

SOYKEABKAEW, N.; THANOMSILP, C.; SUWANTONG, O. A review: Starch-based composite foams. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 78, p. 246–263, 2015.

TSIROPOULOS, I.; FAALJ, A. P. C.; LUNDQUIST, L; SCHENKER, U.; BRIOIS J. F.; PATEL, M. K. Life cycle impact assessment of bio-based plastics from sugarcane ethanol. **Journal of Cleaner Production**, v. 90, p. 114–127, 2015.

VERCELHEZE, A. E. S.; FAKHOURI, F. M.; DALL'ANTÔNIA, L. H.; URBANO, A.; YOUSSEF, E. Y.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1302–1310, 2012.

YOUSSEF, A. M.; EL-GENDY, A.; KAMEL, S. Evaluation of corn husk fibers reinforced recycled low density polyethylene composites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 152, p. 26-33, 2015.

ZHANG, S.; KIM, N.; YOKOYAMA, W.; KIM, Y. Effects of moisture content on mechanical properties, transparency, and thermal stability of yuba film. **Food Chemistry**, v. 243, p. 202-207, 2018.

CAPÍTULO 4

EFFECT OF STARCH AND BABASSU FLOUR (*ORBIGNYA PHALERATA*) COATING ON BRAZILIAN CERRADO FRUIT QUALITY AND SHELF LIFE

ABSTRACT

New edible coatings based on cassava starch and babassu flour were applied onto cagaita and mangaba—typical fruits from the Brazilian Cerrado—by the dipping method. Films were produced by the casting method and how the babassu flour concentration (10, 30, and 50 g/100 g of starch) affected film features has been evaluated. All the films presented homogeneous surface without bubbles or cracks and good handling characteristics. Increasing babassu flour concentration afforded darker and less water-soluble films. Regarding coated fruits, weight loss decreased progressively, texture parameters remained the same, and ripening was delayed as compared to uncoated fruits. Overall, the results suggested that babassu flour could be a novel and potential edible coating to substitute synthetic materials.

Keywords: edible films, biopolymers, food coatings, babassu mesocarp, cerrado biome, postharvest treatment

1. INTRODUCTION

Increasing amounts of waste generated by non-biodegradable materials combined with difficult recycling of most available synthetic packaging has encouraged researchers to explore new packaging materials, such as biodegradable films and coatings produced from natural polymers (GALUS; KADZIŃSKA, 2015). Innovative packaging materials from renewable resources could be an environmentally friendly strategy to add value to low-cost raw materials and therefore play a key role in food preservation (VARGAS et al., 2017).

Among natural polymers, starch has promising use as film-forming and matrix-forming material. An attractive combination of price, abundance, nontoxicity, and biodegradability has motivated extensive investigation into starch-based biodegradable films and coatings (CHIUMARELLI et al., 2011; COLUSSI et al., 2017; JARAMILLO et al., 2016; LAGO-VANZELA et al., 2013; PELISSARI et al., 2013; ROMERO et al., 2016; SÁNCHEZ-ORTEGA et al., 2016). Nevertheless, mechanical and barrier properties have limited the technological applications of starch because starch films are water soluble, brittle, and difficult to process (VARGAS et al., 2017).

Employing a mixture of components like proteins, lipids, and carbohydrates could overcome these limitations during biodegradable film development. However, these components may be incompatible. One approach to avoiding incompatibility between polymers from different sources is to use unrefined raw materials such as flours (MANIGLIA et al., 2014). These natural blends can be directly obtained from agricultural sources by taking advantage of each component of the original system. This appears to be a new opportunity to achieve packaging materials from renewable resources (DIAS et al., 2010). Several authors have reported that flours obtained from whole materials including amaranth, banana, achira, soy, and wheat can be potentially applied for film production (ANDRADE-MAHECHA et al., 2012; MARINIELLO et al., 2003; PELISSARI et al., 2013; RAYAS et al., 1997; TAPIA-BLÁCIDO et al., 2005). The excellent properties of these films stem from the natural and intrinsic molecular interactions taking place among their starch, protein, lipid, and fiber components.

Babassu (*Orbignya phalerata*) is a palm native to the northern and northeastern regions of Brazil. It produces an ellipsoid fruit divided into epicarp (11-13%), mesocarp (20-23%), endocarp (57-63%), and kernel (7-9%) (VINHAL et al., 2014). Babassu mesocarp is a by-product of oil extraction arising during kernel separation. After drying and milling, babassu

mesocarp turns into a flour containing approximately 60% of starch (Maniglia; Tapia-Blácido, 2016). This flour also presents a significant amount of proteins (2.3%), lipids (2.8%), and fibers (10%) (BARUQUE et al., 2000), which could be interesting to produce biodegradable films. Recently, Maniglia et al.(2017) successfully prepared films based on babassu mesocarp flour or starch isolated from the fruit mesocarp by distinct processes (steeping in acid, water, or alkaline medium).

Choosing natural products for a healthy diet has been a rapidly growing modern trend. In this sense, fruit consumption is beneficial to health. In particular, fruits originating from the Brazilian Cerrado are rich in vitamins and minerals. The natural aggregated distribution pattern of the Cerrado biome facilitates extractivism by local populations, who sustainably exploit cerrado fruits for commercial purposes. Unfortunately, farms cannot expand due to the large distances between fruit collection sites and urban marketing centers. Besides, some of these delicate fruits soften quickly after ripening or have a very thin bark that does not resist handling and transport. In this context, films and coatings have been developed as a way to protect these fruits, to prolong their shelf life, and to promote their territorial expansion and commercialization (ROJAS-GRAÜ et al., 2007).

Application of an edible protective layer onto food surfaces has become a popular technique to preserve food quality. Here, new edible coatings were applied to two typical fruits from the Brazilian Cerrado—cagaita (*Eugenia dysenterica*) and mangaba (*Hancornia speciosa*)—by the dipping method. Both fruits are classified as seasonal and climacteric and display high respiration and ethylene production rates, which increase their soluble solids contents and accelerate fruit softening during ripening (PEREIRA et al., 2015; LIMA et al., 2015). Given that these fruits are perishable and have short shelf life, they are mainly processed into products like sweets, juices, liqueurs, and jellies, so cagaita and mangaba are rarely available for fresh consumption (CARDOSO et al., 2011).

This study aims to develop edible films and coatings based on cassava starch and babassu flour and to evaluate how effectively they preserve the quality attributes of fresh cagaitas and mangabas during storage at 25 °C for eight days. There are no literature reports on the application of coatings produced from babassu flour onto Cerrado fruits, which proves the innovative character of this research.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Babassu flour was obtained from Central do Cerrado–Produtos Ecosociais after being produced by Cooperativa dos Pequenos Agroextrativistas de Esperantinópolis Ltda. (COOPAESP, Maranhão–Brazil). Cassava starch was purchased from local shops in the city of Diamantina, Minas Gerais (AMAFIL Indústria e Comércio de Alimentos Ltda., Paraná–Brazil). Cagaita and mangaba were the Cerrado fruits selected for this study. Both of them were acquired from local producers in the city of Diamantina, Minas Gerais. The other chemical reagents used in this work were analytical grade.

2.2. Babassu flour characterization

Babassu flour was characterized in terms of moisture, protein, and crude fiber contents by using standard AOAC methods (2005). Lipid content and total starch content were determined according to the method of Bligh and Dyer (1959) and Diemair (1963), respectively.

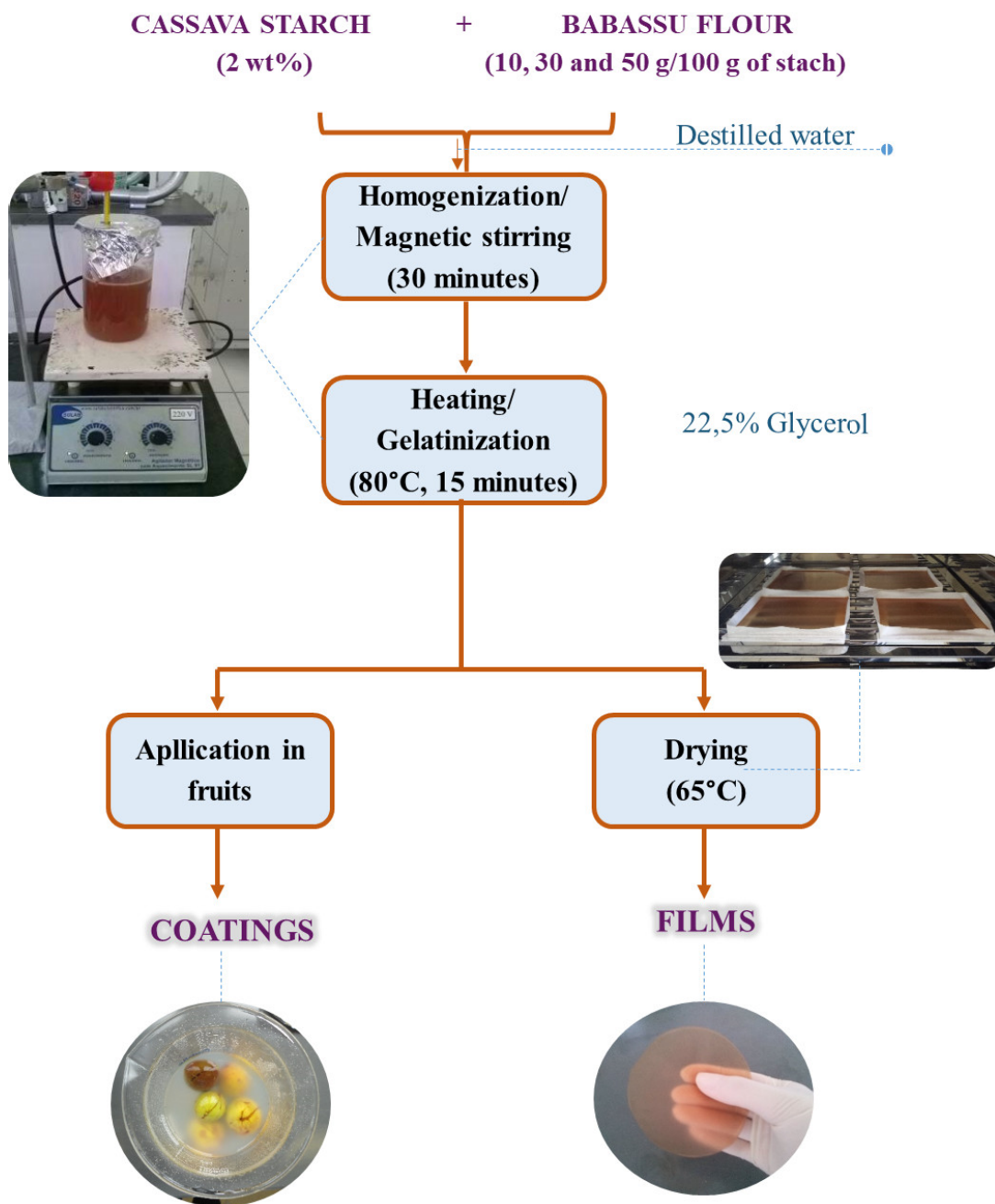
2.3. Film and coating production

Films were prepared according to the casting method described by Pelissari, Andrade-Mahecha, Sobral, and Menegalli (2013). Four formulations were tested: (a) 2% of starch solution, (b) 2% of starch solution and 10% of babassu flour (g/100 g of starch), (c) 2% of starch solution and 30% of babassu flour (g/100 g of starch), and (d) 2% of starch solution and 50% of babassu flour (g/100 g of starch). Solutions were homogenized by magnetic stirring (Tecnal, model TE-0851, Brazil) for 30 min and then heated to the process temperature; gentle stirring was maintained to prevent bubbles. When the film-forming suspension (FFS) reached 80 °C, glycerol was added as plasticizer (previously dissolved in distilled water) and kept at the process temperature for 15 min. The glycerol concentration was 22.5% (g/100 g of starch) for all the films and coatings, as established in preliminary tests. Next, the film-forming solution (70 g) was poured onto acrylic plates (18 × 21 cm), to achieve constant thickness, and dried at 60 °C in a convection oven (Model MA-SL-100, Solab, Brazil).

Films were cut into specific formats for the different tests. Before the moisture content was analyzed, films were conditioned at 25 °C and 58% RH for 48 h.

To prepare coatings, suspensions were cooled to room temperature in an ice bath. After that, previously sanitized fruits were immersed for 2 min and conditioned in a climatic chamber at 25 °C. Figure 4.1 illustrates the edible film and coating production process.

Figure 4.1 - Flowchart illustrating the preparation of biodegradable films and coatings made from cassava starch and babassu flour.



2.4. Film characterization

2.4.1. Thickness

Film thickness was measured with a digital micrometer (Digimatic Micrometer Series 293 MDC-Lite, Mitutoyo Corporation, Japan) with accuracy of 0.0001 mm. The mean thickness of each film was determined from an average of 10 random measurements.

2.4.2. Moisture content

Film moisture was gravimetrically analyzed, in triplicate, according to the standard method D644-99 (ASTM, 1999), by drying samples at 105 °C for 24 h.

2.4.3. Solubility in water

Solubility (S) was determined by employing the methodology described by Gontard et al. (1992). To this end, three discs (diameter = 20 mm) of each film were stored in a desiccator containing silica gel (~0% RH) for 48 h. Samples were weighed, to obtain the initial dry weight (W_i), and immersed into 50 mL water at 25 °C for 24 h, under sporadic agitation. After this period, the solution containing the film discs was filtered, the insoluble matter was dried at 105 °C for 24 h, and the resulting material was weighed to obtain the final dry weight (W_f). Analyses were carried out in quadruplicate, and film solubility in water (%) was calculated according to Equation 4.1:

$$\%S = \frac{(W_i - W_f)}{W_i} * 100 \quad [4.1]$$

Where W_i is the sample initial dry weight (g), and W_f is the sample final dry weight (g).

2.4.4. Optical properties

Starch-babassu flour films were subjected to color analyses on a colorimeter (Konica Minolta CM-5) operating in the transmittance mode, with the classification system of the CIELab, illuminant D65 (daylight), and a 10° observer angle. Measurements were performed

in quadruplicate and expressed in terms of the parameters L^* (lightness), a^* ($+a^*$ = red and $-a^*$ = green), and b^* ($+b^*$ = yellow and $-b^*$ = blue). With these parameters, ΔE (color difference) was calculated by Equation 4.2:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2} \quad [4.2]$$

where the L_o^* , a_o^* , and b_o^* values were the L , a , and b values found for the polyethylene film.

2.5. Fruit storage quality evaluation

Comparative tests were conducted for the following treatments:

- i. Control – Sanitized cagaitas and mangabas;
- ii. Starch - Sanitized cagaitas and mangabas coated with starch;
- iii. BF10 - Sanitized cagaitas and mangabas and coated with starch/10% of babassu flour;
- iv. BF30 - Sanitized cagaitas and mangabas coated with starch/30% of babassu flour;
- v. BF50 - Sanitized cagaitas and mangabas coated with starch/50% of babassu flour.

The way treatments affected cagaita and mangaba physiology was investigated along eight days of storage at 25 °C on the basis of weight loss, color, pH, soluble solids, and total titratable acidity evaluation. Determinations were accomplished at least in triplicate, and results are expressed as the arithmetic mean and standard deviation.

2.5.1. Weight loss

Coated and uncoated samples were periodically weighed on an analytical balance (Shimadzu AUY220 model), and the weight loss percentage was calculated by the difference between the sample initial and final masses. Three fruits were evaluated for each treatment, and analyses were performed on days 0, 1, 2, 4, 6, and 8 of storage.

2.5.2. Color

The fruit surface color was inspected on the same colorimeter (Konica Minolta CM-5) used for the films, but the equipment was operated in the reflectance mode. The CIELab scale and illuminant D65 were employed. On the basis of the L^* , a^* , and b^* parameters, the cylindrical coordinates C^* (chroma) and H^* (hue angle) were calculated according to Equations 4.3 and 4.4, respectively:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad [4.3]$$

$$H^* = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad [4.4]$$

Three fruits were examined for each treatment, and analyses were conducted on days 0, 1, 2, 4, 6, and 8 of storage.

2.5.3. pH, total soluble solids, and titratable total acidity

Sample pH was determined by the electrometric method with a pH meter (model pH300, Tecnalise, Piracicaba, Brazil). Total soluble solids was obtained by direct measurement on a digital bench refractometer (model DR-A1, Atago Co., Tokyo, Japan). Sample titratable total acidity is expressed in g of citric acid/100 g of product (SADLER; MURPHY, 2010). Analyses were carried out in triplicate on days 0, 1, 2, 4, 6, and 8 of storage.

2.6. Statistical analysis

Results were analyzed by analysis of variance (ANOVA) and Tukey test of multiple comparisons at 5% significance level; the software Statistica 7.0 (StatSoft Inc., Oklahoma, USA) was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Babassu flour characterization

Table 4.1 lists the babassu flour chemical composition. High starch content (66.5%) confirms that babassu mesocarp is an amylaceous material. Lower protein, lipid, and crude fiber contents as compared to literature values show that these components are extensively extracted during the babassu flour preparation depicted in Figure 4.1. Moreover, differences in climate, soil varieties, fruit ripening stages, and extraction processes probably underlie variations in chemical composition.

Table 4.1 - Chemical composition of babassu flour (% dry basis, except moisture).

Components	Babassu flour	Baruque Filho et al. (2000)	Almeida et al. (2011)
Moisture	5.00	14.0	14.5
Protein	1.19	2.3	2.0
Lipid	0.29	2.8	2.4
Crude fiber	8.63	10.0	9.7
Starch	66.51	50.0	64.0

The babassu flour employed in the present study has three times lower moisture content as compared to the values reported by Baruque et al. (2000) and Almeida et al. (2011). This can be a consequence of the distinct process conditions, such as drying temperature, drying time, and equipment, among others, used to obtain the flours.

3.2. Film characterization

Preliminary tests indicate that films made of babassu flour only do not have a sufficiently cohesive matrix capable of forming a film. To improve the polymer matrix structure, it was decided to use cassava starch along with babassu flour.

Starch and babassu flour films plasticized with glycerol easily detach from acrylic plates, are homogeneous, lack surface bubbles or cracks, and display good handling characteristics. Different babassu flour contents affect visual appearance (FIG. 4.2). In general, the films prepared here present good appearance and red coloration, attributed to the raw

material original color. The film consisting of starch only (starch film) is transparent and shiny. As the babassu flour content increases, more opaque films arise probably because more than one macromolecule is present in the biopolymer matrix (starch, proteins, lipids, and fibers).

3.2.1. Thickness

Thickness is an important parameter for ideal film functionality and is essential when material homogeneity and uniformity are evaluated, analysis repeatability must be achieved, and film properties must be correlated (GALDEANO et al., 2013). However, controlling biodegradable film thickness is difficult, especially during casting (HENRIQUE et al., 2008). Variations in material thickness impact film mechanical performance and barrier properties (SANTANA; KIECKBUSCH, 2013).

Table 4.2 shows that all the films prepared here have thickness values ranging between 0.085 and 0.128 mm, so they are thicker than commercial PVC films (thickness = 0.0213 mm) (HENRIQUE et al., 2008). Higher babassu flour content in the film formulation gives thicker films. During film production, the same amount of film-forming solution was placed on plates to form films with different formulations, so it was expected that films with higher babassu flour content would contain larger dry solids content and greater thickness.

Table 4.2 - Properties of films based on starch, starch/10% of babassu flour (BF10), starch/30% of babassu flour (BF30), and starch/50% of babassu flour (BF50).

Films	Thickness (mm)	Moisture (%)	Solubility in water (%)
Starch	0.08 ± 0.01 ^a	17.08 ± 2.68 ^a	19.66 ± 1.88 ^a
BF10	0.10 ± 0.01 ^b	12.65 ± 0.52 ^{ab}	19.71 ± 1.69 ^a
BF30	0.12 ± 0.01 ^c	11.30 ± 0.24 ^b	17.99 ± 0.95 ^a
BF50	0.13 ± 0.01 ^c	10.86 ± 0.43 ^b	16.61 ± 1.94 ^a

^{a,b,c} Means with different exponents in the same column indicate statistical difference ($p < 0.05$).

The thickness values we found here are comparable to the thickness values reported by Maniglia et al. (2017) for films based on babassu flour (0.08 ± 0.05 mm), by Mali et al. (2004) for films based on yam starch (0.07 to 0.11 mm), and by Tapia-Blácido et al. (2011) for films based on amaranth flour plasticized with glycerol and sorbitol (0.080 mm and 0.078 mm, respectively). On the other hand, cassava starch films have higher thickness (0.25 mm)

(JARAMILLO et al., 2016), whereas potato starch films (0.055 mm) (BASIAK et al., 2017) and pinhão flour and starch films (DAUDT et al., 2016) exhibit lower thickness. In the latter case, film thickness varies according to the total solids content in the solutions, from 0.039 mm in pinhão starch film without glycerol to 0.057 mm in pinhão flour film with 1.5% glycerol.

Distinct thickness values result from film formulation including polymer matrix, plasticizer, and reinforcement materials. In addition, viscous film-forming solutions and the casting process make film thickness difficult to control because it is hard to obtain equal material spreading on the surface area.

3.2.2. Moisture content

Film moisture decreases with increasing babassu flour concentration (Table 4.2). The starch film has the highest moisture content, which is approximately 40% higher than the moisture content in the films added with babassu flour.

The moisture content values determined here are comparable to the moisture content values reported by Maniglia et al. (2017) for films based on babassu flour ($11.82\% \pm 0.23$). The presence of other components with hydrophobic nature (lipids and proteins) in babassu flour exerts an important negative effect on film moisture. Furthermore, starch is present at a smaller proportion in the starch-babassu flour films as compared to the starch film. The larger proportion of this hydrophilic component (starch) in the starch film may lead to a greater number of interactions with water molecules.

Tang et al. (2008) found similar moisture results (between 10.47 and 15.03%) for corn starch films plasticized with glycerol (5-20%). Romero et al. (2016) described moisture contents between 16.50 and 18.70% for films made of triticale flour. More recently, Vargas et al. (2017) reported higher moisture values for composite films consisting of red rice flour and starch—the moisture contents in films with red rice flour and starch ratios of 1:0, 9:1, 7:3, 5:5, and 0:1 were 26.16%, 27.69%, 29.58%, 28.01%, and 24.00%, respectively.

3.2.3. Solubility in water

Solubility indicates how a film will behave when it is immersed in water or when it is placed in contact with moist environments or aqueous surfaces (WANG et al., 2017). The desired biodegradable film solubility value will depend on the intended application. The use of

highly soluble films as coating avoids exudation of fresh or frozen products (MATTA JR et al., 2011), whilst less water-soluble films are required for food with high water activity and for food that is placed in direct contact with water during cooking (GONTARD et al., 1994).

After immersion in water for 24 h under stirring, all the films prepared here are whole and apparently intact. Visually, the starch film is more opaque and whitish as compared to the starch-babassu flour films.

On the basis of the solubility data (Table 4.2), higher babassu concentrations afford less water-soluble films. This result agrees with the moisture content and reveals that the starch film is more hygroscopic as compared to the starch-babassu flour films. The solubility values found here are lower than the solubility values reported by Maniglia et al. (2017) for films based on babassu flour (39.02%).

Solubility is linked to the type of raw material used to form the polymer matrix, to the kind of interactions taking place in the matrix, to plasticizer addition and type, to process conditions, and to film conditioning before analysis, among other factors (GALUS; KADZIŃSKA, 2015; PELISSARI et al., 2013; WANG et al., 2015). Therefore, it is crucial to investigate these factors during film development, so as to understand film properties and maximize or minimize parameters as necessary.

3.2.4. Optical properties

According to Ghasemlou et al. (2011), color is directly related to consumer's perception of quality, so it is an important parameter when it comes to general appearance, consumption, and acceptance of packaging for food application.

Increasing babassu flour content significantly decreases L^* , favoring darker films (Table 4.3). This parameter is not statistically different among the films added with babassu flour. The starch film has significantly higher L^* value than the other films, which is probably due to its higher moisture content (see Table 4.2). Thakur et al. (2016) verified a similar behavior for rice starch/carrageenan-based films. Larger moisture can affect the reflection pattern of the light passing through the film surface, to augment L^* .

Table 4.3 - Optical properties of films based on common polyethylene, starch, starch/10% of babassu flour (BF10), starch/30% of babassu flour (BF30), and starch/50% of babassu flour (BF50).

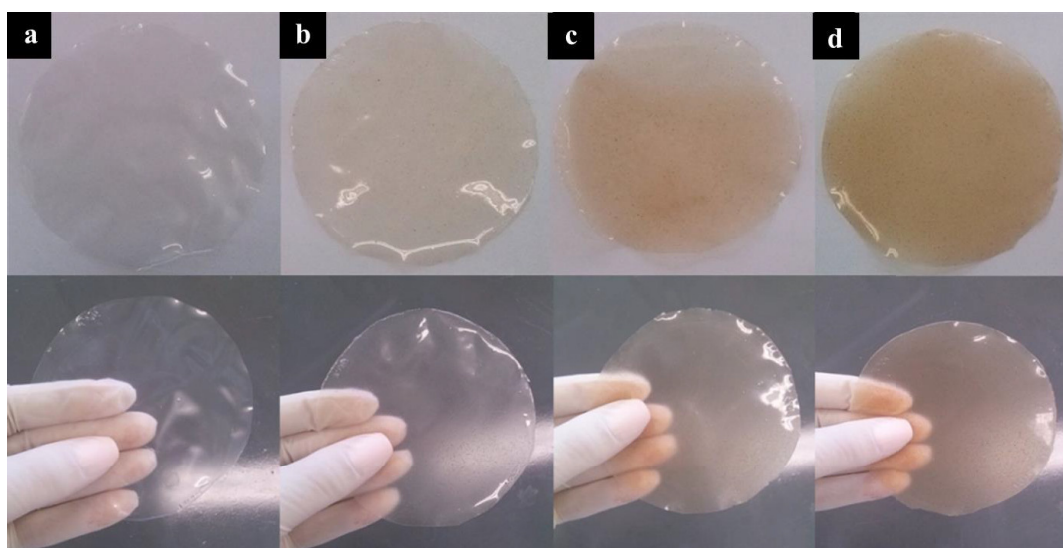
Films	L*	a*	b*	ΔE^*
Polyethylene	96.81 \pm 0.10 ^{ab}	0.05 \pm 0.01 ^a	0.15 \pm 0.01 ^a	—
Starch	97.73 \pm 1.42 ^b	0.26 \pm 0.03 ^a	0.76 \pm 0.22 ^a	0.80 \pm 0.20 ^a
BF10	94.36 \pm 1.72 ^{ac}	1.56 \pm 0.28 ^b	6.29 \pm 1.13 ^b	6.47 \pm 1.17 ^b
BF30	91.50 \pm 1.43 ^c	2.80 \pm 0.26 ^c	12.26 \pm 0.89 ^c	12.57 \pm 0.93 ^c
BF50	91.36 \pm 0.17 ^c	3.47 \pm 0.02 ^d	14.99 \pm 0.12 ^d	15.39 \pm 0.12 ^d

^{a,b,c,d} Means with different exponents in the same column indicate statistical difference ($p < 0.05$).

— None value: polyethylene film was used as the standard to calculate the ΔE values of the other films.

Higher babassu flour concentration raises b^* values and tends to provide yellowish films. Tapia-Blácido et al. (2005) compared the optical properties of films based on amaranth flour and protein to find that the yellowish coloration of the films is related to the presence of proteins. Here, positive a^* values were achieved for all the films, but the films added with babassu flour have a more pronounced reddish coloration, which agrees with the color of the raw material and can be visually confirmed in Figure 4.2. These color features make films and coatings added with babassu a good alternative for application in yellow, orange, and red fruits: they will not only protect but also intensify the color of these fruits.

Figure 4.2 - Biodegradable films based on (a) starch, (b) starch/10% of babassu flour, (c) starch/30% of babassu flour, and (d) starch/50% of babassu flour.



The higher the ΔE parameter, the greater the color difference in the film. This usually results from addition of more than one component to the formulation, which makes sample homogenization difficult and promotes greater color difference. In fact, our starch film (0.80) displays a more uniform color than the starch-babassu flour films (6.47–15.39).

The color parameters of a common polyethylene (PET) film was also measured for comparison (see results in Table 4.3). The starch film optical properties resemble the PET film optical properties more closely as compared to the films added with babassu flour. Higher babassu flour concentration affords films with more intense colors and consequently lower transparency as compared to the PET film. Henrique et al. (2008) produced and characterized modified cassava starch films to use them in the horticultural sector. The authors compared the films they obtained to low-density polyvinyl chloride (PVC) films with respect to color, transparency, and infrared absorption, to find similar luminosity and transparency to the luminosity and transparency of low-density PVC films.

3.3. Coated fruit shelf life

Increasing consumer demand for safer, high-quality, and minimally processed foods has sparked considerable interest in advanced research activity regarding the application of edible coatings to preserve food quality. For example, application of edible coatings onto fruits and vegetables could replace and/or fortify natural layers, prevent moisture loss, and control gas exchange during respiration. This technology may also improve the mechanical handling properties and structural integrity of food products and could be a strategy to incorporate several ingredients into food (ANDRADE et al., 2012).

Active packaging with antioxidant properties could help to reduce oxidation processes through antioxidant release (COMA, 2013). Many of the antioxidants present in food terminate chain reactions. Compounds such as phenols, aromatic amines, and conjugates can function as chain-breaking antioxidants. Maniglia and Tapia-Blácido (2016) demonstrated that the babassu mesocarp flour displays higher antioxidant activity (63.4%) than pineapple (21.75%) (FERREIRA et al., 2016), mango (53.06%) (MUTUA et al., 2017), watermelon (59.88%), and melon (28.7%) (TABIRI et al., 2016). These authors reported a total phenolic compounds content of 98.3 mg of GAE/100 g for the alcoholic extract of babassu mesocarp, which makes it an interesting material to obtain bioactive films.

To investigate whether starch-babassu flour coatings preserve the quality of Brazilian Cerrado fruits during storage, uncoated and coated fruit were periodically analyzed by weight loss, color, total soluble solids, pH, and titratable total acidity.

3.3.1. Weight loss

Fruit postharvest quality is closely related to fruit preservation conditioning, physical integrity, and respiration and transpiration activities, which all impact the fruit intrinsic characteristics (HAN et al., 2017).

Weight loss in fresh fruits and vegetables corresponds to water loss through metabolic processes and product degradation during storage. Water loss influences the quality of minimally processed products because water is related to firmness and appearance, which can lead to consumers accepting or rejecting a product (CHIABRANDO; GIACALONE, 2016).

Figure 4.3 shows the weight loss of cagaitas and mangabas submitted to different treatments as a function of storage time at 25 °C. Weight loss increases progressively for all samples during storage. Compared to coated fruits, uncoated fruits (control) undergo greater weight loss, which reaches values around 35% and 12% for cagaitas and mangabas after eight days of storage, respectively.

Figure 4.3 - Weight loss of (a) cagaitas and (b) mangabas – uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), at fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C.

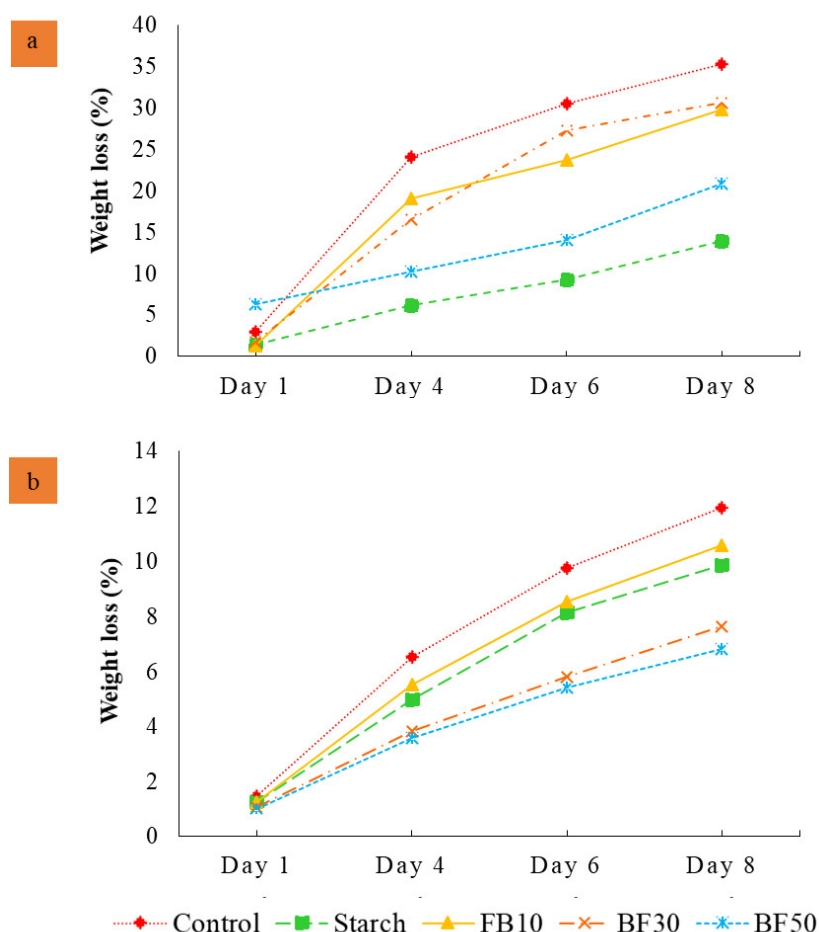


Figure 4.3 reveals that cagaitas experience larger weight loss than mangabas because the former fruits are more delicate and fragile and mature faster. In addition, mangabas have thicker natural protective skin, which prevents weight loss more efficiently.

For all samples, weight loss increases throughout storage due to moisture loss by the coatings and to fruit ripening. The coating efficiency was determined by comparing mass loss by coated fruits with mass loss by control samples. Application of the starch coating and application of the coating added with 50% of babassu flour onto cagaitas and mangabas provide the most satisfactory results—60.5% and 42.4% efficiency, respectively.

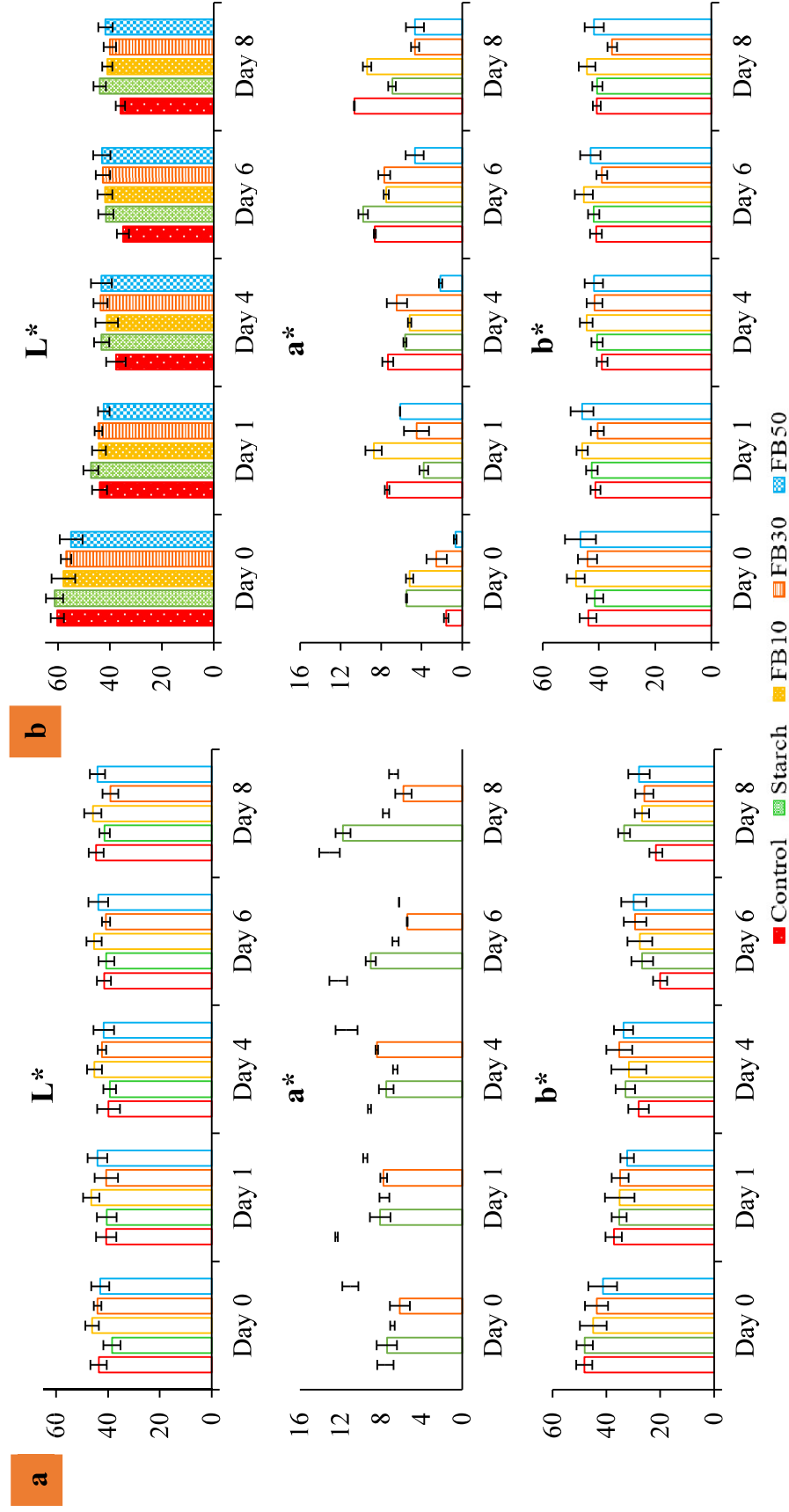
The coatings used here contain hydrophilic components (starch, glycerol, and babassu flour), so it was not expected such weight loss prevention. Various literature studies have not described such good results for starch coatings. Campos et al. (2011) found 9.14% mass loss for organic strawberries covered with cassava starch solution after nine days of storage, which was 92.45% higher than the mass loss in the control group and therefore inefficient. Souza et al. (2009) observed higher fresh mass loss in eggplants coated with cassava starch in relation to the control. Batista et al. (2007) verified greater fresh mass loss in melons coated with 3% of starch after 15 days of storage, which may have occurred due to appearance of rot in the peduncular region of the fruits and to the presence of fermentation symptoms. In contrast, Santos et al. (2011) reported good results for mango coated with cassava starch—they achieved controlled weight loss over time in cv. Tommy Atkins fruits. The study conducted by Kerdchoechuen, et al. (2011) showed that minimally processed pummelo coated with cassava starch undergoes less than 4.8-7.7% weight loss as compared to minimally processed uncoated pummelo.

The presence of lipids in babassu flour should prevent fruit weight loss. However, this component is present in small quantities in the babassu flour employed here as compared to other papers (only 0.3% versus 3%, see Table 4.1). Therefore, coatings added with small amounts of babassu flour do not provide the expected effect. Only higher babassu flour concentrations in the coatings afford improved results.

3.3.2. Color parameters

Cassava starch and babassu flour coatings enhance cagaita and mangaba lightness (L^* , Figure 4.4). The fruit surfaces are bright due to increased incident light reflection provided by the coatings. According to Assis and Britto (2014), application of edible films onto fruits modifies the color of both the fruit peel and the cut surface regardless of the protective layer thickness and composition.

Figure 4.4 - Color parameters of (a) cagaitas and (b) mangabas – uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), at fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C.



L* decreases for all coated mangabas during storage, but this decrease is more pronounced and statistically significant for uncoated fruits ($p < 0.05$). Despite lower L* values at the end of storage as compared to initial L* values, all the treatments give superior lightness values as compared to the control sample. In other words, the edible coatings efficiently preserve this attribute. As for cagaitas, the L* values remain constant during storage and are unaffected by the starch-babassu flour coatings ($p > 0.05$) (FIG. 4.4).

Uncoated fruits experience the highest increase in a* parameter, which provides them with a more reddish color and faster ripening rate. Application of starch-babassu flour coatings reduces the cagaita and mangaba respiration rates, contributing to firmer texture characteristics and delayed ripening of coated fruits.

Other researchers also observed that edible coatings preserve the fruit color parameters. Cerqueira et al. (2011) evaluated how coatings based on whey protein and chitosan affect the conservation of guavas cv. Kumagai and concluded that treatment with chitosan at a concentration of 6% prevents guava ripening. In a study about the impact of edible chitosan/cassava starch coatings enriched with *Lippia gracilis Schauer* genotype mixtures on guava shelf life, Aquino et al. (2015) verified higher L* values for control samples. Uncoated and coated guava a* values diminished along storage. However, a* values were lower ($p < 0.05$) for coated fruits than for uncoated fruits.

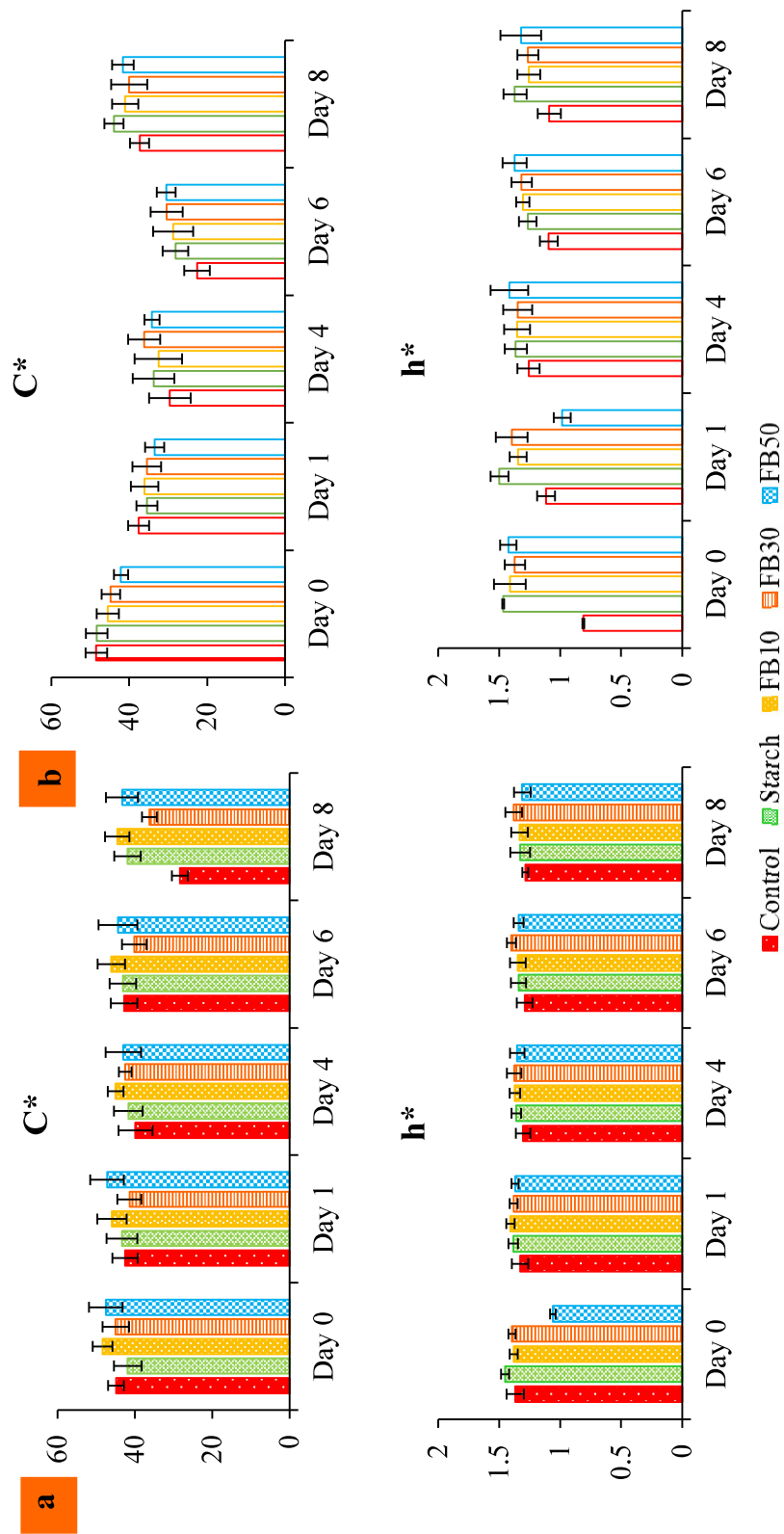
According to Zhang et al. (2015), the most obvious change along fruit storage is greenish coloration loss caused by chlorophyll degradation. In parallel, pigments such as carotenoids and anthocyanins are synthesized, to provide fruits with reddish pigmentation. These changes are accentuated in fruits at a later ripening stage and exposed to higher temperatures and longer commercialization periods.

Both mangaba and cagaita present a yellowish tone (+ b*), which decreases along storage irrespective of treatment, albeit this reduction is more pronounced for mangabas (FIG. 4.4). In general, coated fruits present higher b* values as compared to uncoated fruits. The increase in this parameter may be attributed to the characteristic colors of the raw materials (starch and babassu flour) used to produce the edible coatings.

Chroma C* is a measure of saturation, purity, or color intensity. Hence, changes in this parameter are related mainly to ripening and processing effects (CHIUMARELLI et al., 2010). On the basis of Figure 4.5, the C* value remains constant along storage for coated cagaitas, meaning that the color intensity of the analyzed fruits does not change significantly. Other studies have reported similar results. Pérez-Gallardo et al. (2015) verified that the chroma

parameter does not vary significantly along storage in blackberries submitted to different treatments. Hernández-Muñoz et al. (2006) observed that C* values remain constant in strawberries covered with chitosan and with chitosan combined with calcium. However, here we detected markedly reduced C* values for all mangaba samples, especially the control, which is a sign of color intensity alteration.

Figure 4.5 - C* and H* of cagaitas and mangabas (uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), at fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50)) during storage at 25°C.



In the present work, the hue angle decreases significantly along storage for all treatments (FIG. 4.5), but this reduction is more noticeable for uncoated fruits. In the case of coated fruits, hue values are higher at the end of storage as compared to control samples. Therefore, application of coating onto the fruit surface delays fruit ripening and preserves the initial coloration as seen by the less marked color change. Pérez-Gallardo et al. (2015) also verified larger hue angle for uncoated blackberries at three days of storage; the hue angle remained fairly constant thereafter. Still concerning uncoated blackberries, H^* decreased slightly along storage.

Figure 4.6 shows cagaitas and mangabas, subjected to different treatments, on the 8th day of storage at 25 °C. Visual evaluation of the samples reveals that the coatings efficiently reduce fruit ripening and deterioration, confirming the results found in this work so far.

Figure 4.6 - Visual aspect of (a) cagaitas and (b) mangabas – uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), at fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C.



3.3.3. pH and titratable total acidity

According to Olivas et al. (2007), fruit acid content tends to decrease with ripening, whereas fruit sugar content (soluble solids) increases. This relationship also implies an increase in fruit pH because this parameter is inversely proportional to acidity. Fruit acidity can be measured by direct titration of fruit juice with sodium hydroxide, whilst the soluble solids content can be determined by refractometry. Water loss by fruits during storage should always be considered when interpreting titratable acidity and soluble solids values: sample dehydration apparently raises the concentration of these parameters, which can be incorrectly interpreted as a change in the amount of acids or sugars in fruits (OLIVAS; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005).

In general, cagaita and mangaba pH increases along storage for all treatments, without statistical difference between uncoated and coated samples (Table 4.4). Garcia et al. (2010) reported that strawberries coated with cassava starch and cassava starch/sorbate have higher pH than control samples. Similar results were found for papayas coated with chitosan (GALO et al., 2014). According to Hernández-Muñoz et al. (2006), who also observed a less pronounced increase in coated fruit pH, this is associated with lower water loss in coated fruits. Stülp et al. (2012) studied how cassava starch-based coatings associated with refrigerated storage influence blueberry conservation and noticed increased pH in the first week of storage. The authors attributed this increase to degradation of organic acids, such as malic acid and ascorbic acid, which happens during natural product senescence. A drop in pH then follows, which is ascribed to consumption of these acids during fruit transpiration and respiration.

Table 4.4 - pH, titratable acidity (TA), and °Brix of cagaitas and mangabas – uncoated fruit (control), fruit coated with starch (starch), fruit coated with starch/10% of babassu flour (BF10), fruit coated with starch/30% of babassu flour (BF30), and fruit coated with starch/50% of babassu flour (BF50) during storage at 25°C.

Sample		Cagaitas					Mangabas				
		Day 0	Day 1	Day 4	Day 6	Day 8	Day 0	Day 1	Day 4	Day 6	Day 8
pH	Control	3.11 ± 0.14	3.61 ± 0.09	3.03 ± 0.46	3.27 ± 0.29	3.25 ± 0.31	3.60 ± 0.04	3.44 ± 0.10	3.69 ± 0.08	3.62 ± 0.29	3.70 ± 0.23
	Starch	3.17 ± 0.24	3.33 ± 0.11	2.97 ± 0.06	3.27 ± 0.36	3.72 ± 0.39	3.36 ± 0.18	3.55 ± 0.24	3.67 ± 0.06	3.83 ± 0.17	3.63 ± 0.05
	BF10	2.95 ± 0.09	3.27 ± 0.29	2.81 ± 0.22	2.82 ± 0.52	3.47 ± 0.26	3.28 ± 0.19	3.36 ± 0.09	3.72 ± 0.15	3.60 ± 0.08	3.67 ± 0.15
	BF30	2.90 ± 0.14	2.98 ± 0.06	3.32 ± 0.60	3.01 ± 0.10	3.06 ± 0.16	3.26 ± 0.02	3.54 ± 0.18	3.71 ± 0.19	3.57 ± 0.20	3.71 ± 0.07
	BF50	3.11 ± 0.11	2.84 ± 0.14	2.93 ± 0.68	2.82 ± 0.15	3.02 ± 0.23	3.19 ± 0.07	3.23 ± 0.09	3.60 ± 0.21	3.41 ± 0.16	3.54 ± 0.25
TA (%)	Control	0.47 ± 0.04	0.44 ± 0.17	0.52 ± 0.05	0.67 ± 0.08	0.96 ± 0.36	1.14 ± 0.19	1.22 ± 0.32	1.09 ± 0.39	1.21 ± 0.22	1.10 ± 0.03
	Starch	0.28 ± 0.04	0.43 ± 0.04	0.74 ± 0.11	0.43 ± 0.21	0.49 ± 0.20	1.08 ± 0.21	1.30 ± 0.02	1.03 ± 0.26	1.08 ± 0.41	1.15 ± 0.04
	BF10	0.42 ± 0.05	0.47 ± 0.03	0.78 ± 0.09	0.49 ± 0.24	0.36 ± 0.06	0.94 ± 0.28	1.30 ± 0.11	1.04 ± 0.07	1.00 ± 0.06	0.89 ± 0.34
	BF30	0.42 ± 0.02	0.63 ± 0.11	0.55 ± 0.20	0.46 ± 0.17	0.76 ± 0.09	1.13 ± 0.06	1.25 ± 0.12	1.03 ± 0.02	0.86 ± 0.21	1.08 ± 0.16
	BF50	0.38 ± 0.03	0.68 ± 0.16	0.66 ± 0.21	0.59 ± 0.31	0.62 ± 0.17	1.23 ± 0.30	1.42 ± 0.14	1.03 ± 0.09	1.06 ± 0.19	1.13 ± 0.47
°Brix	Control	8.83 ± 0.42	9.23 ± 1.94	3.97 ± 2.40	7.40 ± 0.72	9.03 ± 1.70	17.43 ± 1.21	15.93 ± 0.59	14.77 ± 0.47	14.00 ± 0.87	14.25 ± 0.21
	Starch	8.33 ± 0.85	6.40 ± 1.48	7.57 ± 1.66	7.90 ± 0.30	8.10 ± 0.36	15.30 ± 0.60	15.67 ± 1.02	15.60 ± 0.61	11.57 ± 0.60	16.20 ± 0.57
	BF10	7.57 ± 0.40	7.60 ± 0.60	7.10 ± 4.10	6.23 ± 2.15	4.23 ± 2.55	15.97 ± 1.25	14.07 ± 1.45	14.77 ± 0.84	13.70 ± 1.31	15.30 ± 1.23
	BF30	6.63 ± 1.46	7.90 ± 0.98	6.50 ± 2.48	6.60 ± 1.39	7.27 ± 1.14	15.47 ± 0.84	13.70 ± 0.57	15.40 ± 1.13	12.67 ± 3.65	14.87 ± 0.74
	BF50	5.97 ± 0.40	7.53 ± 1.02	3.30 ± 0.20	6.87 ± 1.50	6.73 ± 1.36	14.63 ± 0.55	14.43 ± 0.55	14.70 ± 0.52	14.63 ± 0.45	14.43 ± 1.11

Unlike pH, acid values decrease in mangabas for all treatments (Table 4.4). Reduction in titratable acidity is related to the natural fruit ripening process—organic acids are used as substrates in the respiratory process, via the Krebs cycle (Silva et al., 2015). Castañeda et al. (2014) reported acidity drop for apples coated with chitosan and with a mixture of cassava starch and chitosan.

Cagaita has high acid content. Its vitamin C content (18.28 mg/100 g) is higher than the vitamin C content in fruits such as ripe banana Cavendish (6.4 mg/100 g) and Argentine apple (5.9 mg/100 g). Furthermore, cagaita has higher linoleic acid content as compared to olive and coconut, and higher linolenic acid content as compared to corn, sunflower, peanut, soybean, and olive oil (SILVA et al., 2017). This acidity is due to the presence of organic acids, and their accumulation accentuates the acid or sour taste because they are related to fermentation. In this case, the fruit may already be at the beginning of senescence, which is triggered by increased acidity due to the use of these compounds in respiration and their conversion into sugars (CARNEIRO et al., 2015). However, according to Table 4.4, acidity rises (except for the BF10 treatment). Silva et al. (2017) stated that this behavior could be associated with galacturonic acid formation from pectin hydrolysis by pectinesterase.

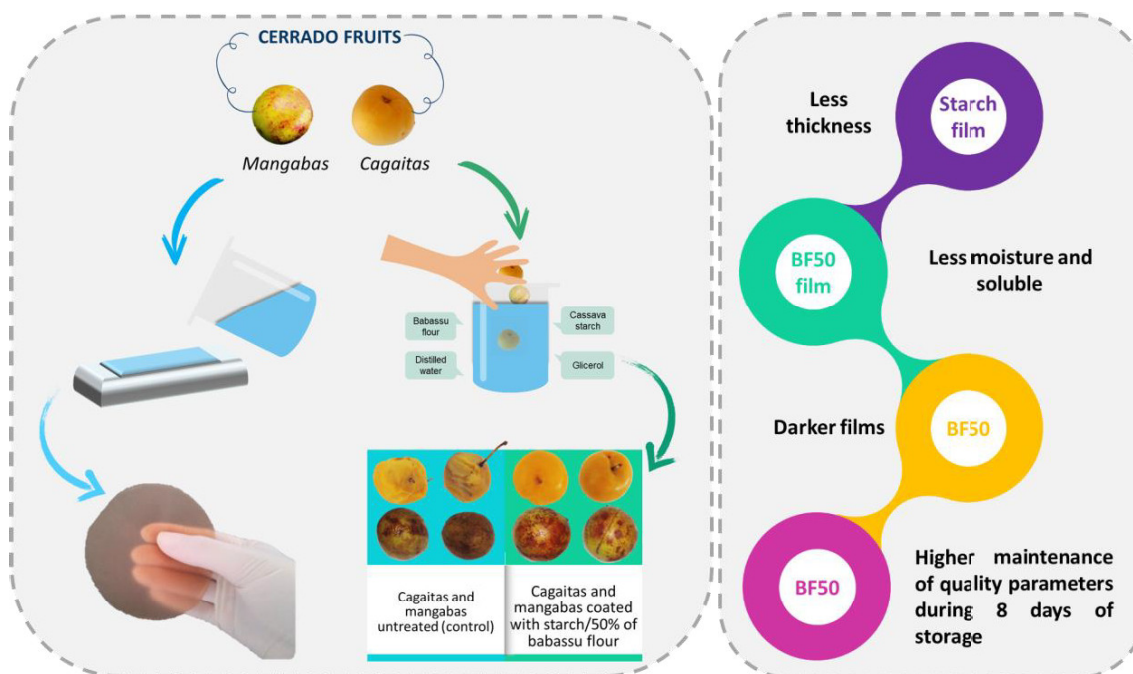
3.3.4. Total soluble solids

Soluble solids are water-soluble compounds and are an important parameter when determining fruit gustatory quality. Soluble solids concentration and composition are a crucial component of fruit flavor (BECKLES, 2012).

In general, coated fruits present more stable soluble solids contents along storage (Table 4.4). The sugar content normally augments with fruit ripening due to biosynthetic processes or polysaccharide degradation, when starch is converted into soluble sugars. Fresh mass loss also increases the soluble solids content during ripening because solids concentrate in the juice (OSORIO; FERNIE, 2013). Therefore, coatings efficiently delay fruit ripening.

The main results of this Chapter are described in Figure 4.7.

Figure 4.7 - Main results



4. CONCLUSION

Given its interesting centesimal composition and functional properties, babassu flour is a promising raw material for biodegradable film development. It displays noteworthy starch (66.51%), fiber (8.63%), protein (1.19%), and lipid (0.29%) contents.

The babassu flour concentration significantly influences film barrier properties and water solubility. Films containing lower babassu flour concentrations are more water soluble. As for color parameters, higher babassu flour concentrations afford more reddish films, which demonstrates the potential application of babassu flour to preserve fruits and other foods of similar coloration and to improve their sensorial quality.

Coatings containing 50% of babassu flour maintain mangaba and cagaita quality parameters more effectively along eight days of storage; these coatings also significantly reduce fruit weight loss.

Based on the results obtained here, cassava starch and babassu flour coating effectively prolong the shelf life of the selected Cerrado fruits, which could help to expand the regional distribution of these products.

5. REFERENCES

ALMEIDA, R. R.; LACERDA, L. G.; MURAKAMI, F. S.; BANNACH, G. I.; DEMIATE, I. M.; SOCCOL, C. R.; CARVALHO FILHO, M. A. S.; SCHNITZLER, E. Thermal analysis as a screening technique for the characterization of babassu flour and its solid fractions after acid and enzymatic hydrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 519, p. 50–54, 2011.

ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TÁPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 449–458, 2012

AOAC. Official methods of analysis (18th ed.). Washington: Association of Official Analytical Chemists., 2005.

AQUINO, A. B.; BLANK, A. F.; SANTANA, L. C. L. DE A. Impact of edible chitosan – cassava starch coatings enriched with *Lippia gracilis* Schauer genotype mixtures on the shelf life of guavas (*Psidium guajava* L.) during storage at room temperature. **Food Chemistry**, v. 171, p. 108–116, 2015.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Revisão: coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 17, p. 87–97, 2014.

ASTM. Standard test method for moisture content of paper and paperboard by oven drying (D644-99). In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1999.

BARUQUE, E. A.; BARUQUE, M. DA G. A.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L. Babassu coconut starch liquefaction : an industrial scale approach to improve conversion yield. **Bioresource Technology**, v. 75, p. 49–55, 2000.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348-356, 2017.

BATISTA, P. F.; ELISA, A.; SANTOS, O.; MILENA, M.; PIRES, M. L.; DANTAS, B. F.; PEIXOTO, A. R.; ARAGÃO, C. A. Utilização de filmes plásticos e comestíveis na conservação pós-colheita de melão amarelo. **Horticultura**, v. 25, p. 572–576, 2007.

BECKLES, D. M. Factors affecting the postharvest soluble solids and sugar content of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 63, p. 129–140, 2012.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911–917, 1959.

CAMPOS, R. P.; KWIATKOWSKI, A.; CLEMENTE, E. Post-harvest conservation of organic strawberries coated with cassava starch and chitosan. **Revista Ceres**, v. 58, p. 554–560, 2011.

CARDOSO, L. DE M.; MARTINO, H. S.; MOREIRA, A. V. B.; RIBEIRO, S. M. RO.; PINHEIRO-SANT’ANA, H. M. Cagaita (*Eugenia dysenterica* DC.) of the Cerrado of Minas Gerais, Brazil: Physical and chemical characterization, carotenoids and vitamins. **Food Research International**, v. 44, p. 2151–2154, 2011.

CARNEIRO, J. DE O.; SOUZA, M. A. DE A.; RODRIGUES, Y. J. DE M.; MAPELI, A. Efeito da temperatura e do uso de embalagem na conservação pós-colheita de frutos de cagaita (*Eugenia Dysentericadc.*). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 37, p. 568–577. 2015.

CASTAÑEDA, L. M. F.; BENDER, R. J.; SILVA, S. J. N.; PEREIRA, C. Postharvest evaluation of apples cv. Fuji coated with chitosan solution from filmogenic. **Pesquisa Agropecuária Gaúcha**, v. 20, p. 108–117, 2014.

CERQUEIRA, T. S.; JACOMINO, A. P.; SASAKI, F. F.; ALLEONI, A. C. C. Recobrimento de goiabas com filmes proteicos e de quitosana. **Bragantia**, v. 70, p. 216–221, 2011.

CHIABRANDO, V.; GIACALONE, G. Effects of edible coatings on quality maintenance of fresh-cut nectarines. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 28, p. 201–207, 2016.

CHIUMARELLI, M.; FERRARI, C. C.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; HUBINGER, M. D. Fresh cut “*Tommy Atkins*” mango pre-treated with citric acid and coated with cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch or sodium alginate. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, p. 381–387, 2011).

COLUSSI, R.; ZANELLA, V.; LISIE, S.; EL, M.; BIDUSKI, B.; PRIETTO, L.; CASTILHOS, D. D.; ZAVAREZE, E. R.; DIAS, G. Acetylated rice starches films with different levels of amylose: Mechanical, water vapor barrier, thermal, and biodegradability properties. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1614–1620, 2017.

COMA, V. Polysaccharide-based Biomaterials with Antimicrobial and Antioxidant Properties. **Polímeros**, v. 23, p. 287–297, 2013.

DAUDT, R. M.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; WILLIAMS, T.; WOOD, D. F.; KÜLKAMP-GUERREIRO, I. C.; MARCZAK, L. D. F.; MCHUGH, T. H. (2016). Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food Hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.

Dias, A. B., Muller, C. M. O., Larotonda, F. D. S., & Laurindo, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, 51, 213–219.

DIEMAIR, W. Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker (8th ed.). Dresden: Verlag Von Theodor Steinkopff, 1963.

FAI, A. E. C.; SOUZA, M. R. A.; BARROS, S. T.; BRUNO, N. V.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, É. C. B. DE A. Postharvest Biology and Technology Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.). **Postharvest Biology and Technology**, v. 112, p. 194–204, 2016.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Postharvest Biology and Technology Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57–64, 2015.

FERREIRA, E. A.; SIQUEIRA, H. E.; VILAS BOAS, E. V.; HERMES, V. S.; RIOS, A. O. Bioactive compounds and antioxidant activity of pineapple fruit of different cultivars. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 38, p. 1-7, 2016.

GALDEANO, M. C.; WILHELM, A. E.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Influence of thickness on properties of plasticized oat starch films. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 56, p. 637–644, 2013.

GALO, J. DE Q. B.; SOUZA, M. L.; KSDRA, J. F.; MATTIUZ, C. F. M. Conservação pós-colheita de mamão with the use of chitosan. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, p. 305–312, 2014.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, p. 273–283, 2015.

- GARCIA, L. C.; PEREIRA, L. M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G.; HUBINGER, M. D. Selection of an Edible Starch Coating for Minimally Processed Strawberry. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, p. 834–842, 2010.
- GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A.; YARMAND, M. S. Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefir and oleic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 49, p. 378–384, 2011.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, p. 190–199, 1992.
- HAN, Q.; GAO, H.; CHEN, H.; FANG, X.; WU, W. Precooling and ozone treatments affects postharvest quality of black mulberry (*Morus nigra*) fruits. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1947–1953, 2017.
- HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência E Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 231–240, 2008.
- HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; ALMENAR, E.; OCIO, M. J.; GAVARA, R. Effect of calcium dips and chitosan coatings on postharvest life of strawberries (*Fragaria x ananassa*). **Postharvest Biology and Technology**, v. 39, p. 247–253, 2006.
- JARAMILLO, C. M.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 2016.
- KERDCHOECHUEN, O.; LAOHAKUNJIT, N.; TUSSAVIL, P.; MATTA, F. B. Effect of Starch-Based Edible Coatings on Quality of Minimally Processed Pummelo (*Citrus maxima* Merr.). **International Journal of Fruit Science**, v. 11, p. 410–423, 2011.
- LAGO-VANZELA, E. S.; NASCIMENTO, P.; FONTES, E. A. F.; MAURO, M. A.; KIMURA, M. Edible coatings from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, p. 420–425, 2013.
- LIMA, J. P.; RODRIGUES, L. F.; MONTEIRO, A. G. D. P.; VILAS BOAS, E. V. DE B. Climacteric pattern of mangaba fruit (*Hancornia speciosa* Gomes) and its responses to temperature. **Scientia Horticulturae**, v. 197, p. 399–403, 2015.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129–135, 2004.

MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47–55, 2016.

MANIGLIA, B. C.; DOMINGOS, J. R.; PAULA, R. L.; TAPIA-BLÁCIO, D. R.

Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, p. 269–277, 2014.

MANIGLIA, B. C.; TESSARO, L.; LUCAS, A. A.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 383–391, 2017.

MARINIELLO, L.; DI PIERRO, P.; ESPOSITO, C.; SORRENTINO, A.; MASI, P.; PORTA, R. Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. **Journal of Biotechnology**, v. 102, p. 191–198, 2003.

MATTA JR, M. D.; SARMENTO, S. B. S.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado com Goma Xantana e Glicerol. **Polímeros**, v. 21, p. 67–72, 2011.

MELO, E. A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G.; NASCIMENTO, R. J. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileiro de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, p. 193–201, 2008.

MUTUA, J. K.; IMATHIU, S.; OWINO, W. Evaluation of the proximate composition, antioxidant potential, and antimicrobial activity of mango seed kernel extracts. **Food Science and Nutrition**, v. 5, p. 349–357, 2017.

OLIVAS, G. I.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Edible coatings for fresh-cut fruits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 45, p. 657–670, 2005.

OLIVAS, G. I.; MATTINSON, D. S.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Alginate coatings for preservation of minimally processed “Gala” apples. **Postharvest Biology and Technology**, v. 45, p. 89–96, 2007.

OSORIO, S.; FERNIE, A. R. Biochemistry of Fruit Ripening. In: Seymour, G. B., Poole, M., Giovannoni, J. J., & Tucker, G. A. (Eds.), **The Molecular Biology and Biochemistry of Fruit Ripening** (p. 1–19). John Wiley & Sons, 2013.

Pelissari, F. M.; Andrade-Mahecha, M. M.; Sobral, P. J. do A.; Menegalli, F. C. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, p. 1–11, 2013.

PEREIRA, A. C.; PEREIRA, A. B. D.; MOREIRA, C. C. L.; BOTION, L. M.; LEMOS, V. S.; BRAGA, F. C.; CORTES, S. F. *Hancornia speciosa* Gomes (*Apocynaceae*) as a potential anti-diabetic drug. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 161, p. 30–35, 2015.

PÉREZ-GALLARDO, A.; GARCÍA-ALMENDÁREZ, B.; BARBOSA-CÁNOVAS, G.; PIMENTEL-GONZÁLEZ, D.; REYES-GONZÁLEZ, L. R.; REGALADO, C. Effect of starch-beeswax coatings on quality parameters of blackberries (*Rubus spp.*). **Food and Science Technology**, v. 52, p. 5601–5610, 2015.

RAYAS, L. M.; HERNANDEZ, R. J.; NG, P. K. W. Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films. **Journal of Food Science**, v. 62, p. 160-162, 1997.

ROJAS-GRAÜ, M. A.; RAYBAUDI-MASSILIA, R. M.; SOLIVA-FORTUNY, R. C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; MARTÍN-BELLOSO, O. Apple puree-alginate edible coating as carrier of antimicrobial agents to prolong shelf-life of fresh-cut apples. **Postharvest Biology and Technology**, v. 45, p. 254–264, 2007.

ROMERO, V.; BORNEO, R.; PASSALACQUA, N.; AGUIRRE, A. Biodegradable films obtained from triticale (*Triticosecale Wittmack*) flour activated with natamycin for cheese packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 54–59, 2016.

SADLER, G. D.; MURPHY, P. A. pH and Titratable Acidity. In S. Nielsen (Ed.), **Food Analysis** (p. 219–238). New York: Springer US, 2010

SÁNCHEZ-ORTEGA, I.; GARCÍA-ALMENDÁREZ, B. E.; SANTOS-LÓPEZ, E. M.; REYES-GONZÁLEZ, L. R.; REGALADO, C. Characterization and antimicrobial effect of starch-based edible coating suspensions. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 906–913, 2016.

SANTANA, A. A.; KIECKBUSCH, T. G. Physical evaluation of biodegradable films of calcium alginate plasticized with polyols. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, p. 835–845, 2013.

SANTOS, A. E. O.; ASSIS, J. S.; BERBERT, P. A.; SANTOS, O. O.; BATISTA, P. F.; GRAVINA, G. A. Influência de biofilmes de fécula de mandioca e amido de milho na qualidade pós-colheita de mangas “Tommy Atkins.” **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 6, p. 508–513, 2011.

SILVA, M. M. M.; SILVA, E. P.; SILVA, F. A.; OGANDO, F. I. B.; AGUIAR, C. L.; DAMIANI, C. Physiological development of cagaita (*Eugenia dysenterica*). **Food Chemistry**, v. 217, p. 74–80, 2017.

SILVA, W. B.; MICHELLE, G.; SILVA, C.; RENATA, L.; SILVA, D. A. Tratamento com cloreto de cálcio na pós-colheita retarda o desverdecimento e a perda de firmeza do mamão. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 37, p. 588–599, 2015.

SOUZA, P. A.; AROUCHA, E. M. M.; SOUZA, A. E. D.; COSTA, R. F. C.; A., FERREIRA, D. S.; NETO, F. B. Conservação pós-colheita de berinjela com revestimentos de fécula de mandioca ou filme de PVC. **Horticultura Brasileira**, v. 27, p. 235–239, 2009.

STÜLP, M.; CLEMENTE, E.; MENEZES DE OLIVEIRA, D.; BUCALÃO GNAS, B. B. Conservação e qualidade de mirtilo orgânico utilizando revestimento comestível a base de fécula de mandioca. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, p. 713–721, 2012.

TABIRI, B.; AGBENORHEVI, J. K.; WIREKO-MANU, F. D.; OMPOUMA, E. I. Watermelon Seeds as Food: Nutrient Composition, Phytochemicals and Antioxidant Activity. **International Journal of Nutrition and Food Sciences**, v. 5, p. 139-144, 2016.

TANG, S.; ZOU, P.; XIONG, H.; TANG, H. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. **Carbohydrate Polymers**, v.2, p. 521–526, 2008.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; AMARAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 1731–1738, 2011.

TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 215–223, 2005.

THAKUR, R.; SABERI, B.; PRISTIJONO, P.; GOLDING, J.; STATHOPOULOS, C.; SCARLETT, C.; BOWYER, M.; VUONG, Q. Characterization of rice starch-carrageenan biodegradable edible film. Effect of stearic acid on the film properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 952–960, 2016.

VARGAS, C. G.; COSTA, T. M. H.; RIOS, A. D. O.; FLÔRES, S. H. Comparative study on the properties of films based on red rice (*Oryza glaberrima*) flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 96–106, 2017.

VINHAL, J. O.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A. Analytical pyrolysis of the kernel and oil of babassu palm (*Orbignya phalerata*). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 73–81, 2014.

Wang, K.; Wang, W.; Ye, R.; Liu, A.; Xiao, J.; Liu, Y.; Zhao, Y. Mechanical properties and solubility in water of corn starch-collagen composite films: Effect of starch type and concentrations. **Food Chemistry**, v. 216, p. 209–216, 2017.

WANG, W.; ZHANG, Y.; YE, R.; NI, Y. International Journal of Biological Macromolecules Physical crosslinkings of edible collagen casing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p.920–925, 2015.

ZHANG, Y.; LIU, Z.; CHEN, Y.; HE, J. X.; BI, Y. Phytochrome-interacting factor 5 (PIF5) positively regulates dark-induced senescence and chlorophyll degradation in Arabidopsis. **Plant Science**, v. 237, p. 57–68, 2015.

CONCLUSÕES GERAIS

A realização desse estudo demonstrou a potencialidade de subprodutos agroindustriais como matérias-primas para a elaboração de embalagens biodegradáveis, propondo-lhes uma nova alternativa comercial viável.

Todos os subprodutos apresentaram alto rendimento (57,96; 73,45; 75,38 e 48,08% (para bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, bagaço de malte e laranja, respectivamente) e interessante composição centesimal, com alto teor de fibras, o que os torna promissores para uso como reforço em embalagens.

Em função dos tipos de interações formadas pelos componentes dos subprodutos (fibra, proteína e lipídio) e da forma estrutural das fibras presentes, as bandejas adicionadas de palha de milho, apresentaram características de menor solubilidade em água quando comparada à demais. A incorporação do subproduto da agroindústria do milho, levou ainda ao incremento da tensão de ruptura e módulo de Young favorecendo a obtenção de compósitos com melhor resistência mecânica quando comparados com bandejas tradicionais de EPS.

O mesocarpo de babaçu também mostrou-se um subproduto promissor a ser empregado como matéria-prima no desenvolvimento de filmes biodegradáveis, dada sua interessante composição centesimal e suas propriedades funcionais. Cabe ressaltar seu importante conteúdo de amido (66,51%) e sua quantidade de fibras (8,63%), além de proteínas (1,19%) e lipídios (0,25%).

Os estudos mostraram que as concentrações de farinha de babaçu influenciaram significativamente as propriedades de barreira e a solubilidade em água dos filmes. Quanto menores os níveis de farinha de babaçu mais solúveis em água se tornaram os filmes. Quanto à cor, observou-se um comportamento contrário, quanto maiores os teores de farinha de babaçu, mais opacos de mostram os filmes.

Entre as coberturas adicionadas de farinha de babaçu aplicadas em mangabas e cagaitas, os revestimentos contendo 50% da mesma foram mais eficientes na manutenção dos parâmetros de qualidade durante 10 dias de armazenamento, reduzindo significativamente a perda de peso dos frutos. Com base nos resultados obtidos neste trabalho, a cobertura à base de amido de mandioca e farinha de babaçu foi efetiva no aumento da vida de prateleira dos frutos do Cerrado selecionados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um entendimento mais abrangente do comportamento desses subprodutos em biocompósitos, os seguintes estudos são sugeridos:

Para as bandejas biodegradáveis:

- Ampliar a caracterização dos subprodutos quanto a sua composição em fibras para melhor entendimento de seus diferentes desempenhos;
- Utilizar os mesmos componentes para produção de embalagens do tipo espuma;
- Utilizar outra metodologia, como a termoformagem, que possibilitará melhor compactação dos componentes e possibilidade de formação de produtos mais homogêneos, conferindo a estes melhores propriedades mecânicas;
- Estudo de condições de tratamento para as fibras do bagaço de cana-de-açúcar (BC), da palha de milho (PM), do bagaço de malte (BM) e do bagaço de laranja (BL) que podem ser utilizadas como reforço em biocompósitos e caracterização destes materiais.
- Pesquisar possíveis modificações na matriz principal, com o intuito de reduzir a capacidade de absorção de água nesses materiais, utilizando-se componentes hidrofóbicos;
- Analisar a citotoxicidade das bandejas para verificar se tanto as embalagens quanto seus ingredientes são tóxicos;
- Estudar as aplicações práticas destes materiais em diversos setores da indústria, avaliando estabilidade física e química desses materiais;
- Realizar análise sensorial para verificação da aceitação do produto frente aos consumidores.

Para os filmes e coberturas biodegradáveis:

- Maior caracterização dos filmes (permeabilidade à água, microestrutura);
- Aplicação das coberturas em outras frutas, bem como o estudo de sua eficiência em outros tipos de alimentos;
- Adição de outros compostos naturais, como óleos essenciais e extratos, com atividades antimicrobiana e antioxidante, também é uma alternativa interessante para novas formulações de coberturas aplicadas em frutos do Cerrado, como forma de aumentar ainda mais a vida de prateleira e expandir a região de distribuição desses produtos.d